

**Umsetzung
von Triphenylphosphinalkylenen
mit Schwefelkohlenstoff**

von
Richard Engler
aus Nürnberg

1968

Digitized by the Internet Archive
in 2026

Umsetzung von Triphenylphosphinalkylenen mit Schwefelkohlenstoff

Der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

zur
Erlangung des Doktorgrades



vorgelegt von
Richard Engler
aus Nürnberg

Als Dissertation genehmigt
von der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Erlangen-Nürnberg



Tag der mündlichen Prüfung: 5. 2. 1968

Dekan: Universitätsprofessor Dr. Haupt

Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. H.J. Bestmann

Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. O. Dann

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Hans Jürgen Bestmann, danke ich herzlich für das große Interesse an dieser Arbeit und ihre Förderung durch wertvolle Anregungen und Ratschläge.

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit vom November 1965 bis November 1967 im Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg.

Inhaltsverzeichnis

- A. Einleitung
- B. Allgemeines über Phosphinalkylene
 - 1. Darstellung von Phosphinalkylenen
 - 1.1. Aus Phosphazinen
 - 1.2. Aus Phosphoniumsalzen
 - 1.3. Aus Triphenylphosphin und Tetrachlor(brom)kohlenstoff
 - 1.4. Aus Triphenylphosphin und Acrylsäurederivaten
 - 2. Struktur und Reaktionsfähigkeit von Phosphinalkylenen
 - 3. Die intermolekulare Umylidierung
- C. Einige Reaktionen von Triphenylphosphinalkylenen
 - 1. Reaktion mit Wasser
 - 2. Reaktionen mit aktivierten Doppelbindungen
 - 2.1. Reaktionen mit der Carbonylgruppe
 - 2.2. Reaktionen mit der C=C Doppelbindung
 - 2.3. Reaktionen mit der C=N Doppelbindung
 - 2.4. Reaktionen mit Thioketonen
- D. Reaktionen von Phosphinalkylenen mit Schwefelkohlenstoff
- I. Schwach basische Phosphinalkylene
 - 1. Bekannte Ergebnisse
 - 2. Eigene Versuche
- II. Stark basische monosubstituierte Triphenylphosphinalkylene
 - 1. Darstellung und Eigenschaften der Alkyl-triphenylphosphoniumsalze der Dithiocarboxi-alkylidenphosphorane
 - 1.1. Reaktionsmechanismus
 - 2. Umsetzung der Alkyltriphenylphosphoniumsalze der Dithiocarboxi-triphenylphosphorane mit organischen Halogenverbindungen
 - 2.1. Umsetzung mit Alkylhalogeniden
 - Darstellung von Dithiocarboalkoxi-alkyliden-triphenylphosphoranen
 - 2.1.1. Eigenschaften und Diskussion der Struktur

3. Umsetzung mit α -Halogenketonen
Darstellung von Dithiocarboacylmethoxy-alkylidentriphenylphosphoranen
4. Darstellung von Alkylketen-di-alkylmercaptal- β triphenylphosphoniumhalogeniden
 - 4.1. Durch Umsetzung der Dithiocarboalkoxi-alkylidentriphenylphosphorane mit Alkylhalogeniden
 - 4.2. Durch Umsetzung der Alkyl-triphenylphosphoniumsalze der Dithiocarboxi-alkylidentriphenylphosphorane mit ω, ω' -Dihalogenverbindungen
5. Alkalische Hydrolyse der Alkylketen-di-alkylmercapto- β -triphenylphosphoniumhalogenide
Eine neue Synthese von Ketenmercaptalen
 - 5.1. Beschreibung der Darstellung
 - 5.2. Reaktionsmechanismus
 - 5.3. Strukturbeweise
 - 5.3.1. Spektren
 - 5.3.2. Umsetzung mit 2.4-Dinitrophenylhydrazin
 - 5.3.3. Umsetzung mit Quecksilber^{II}-chlorid
 - 5.4. Vergleich der neuen Synthese mit bekannten Methoden
- III. Stark basische disubstituierte Triphenylphosphin-alkylene
 1. Darstellung von α -triphenylphosphonium-dithiocarbonsäure-betainen
 2. Umsetzung der α -triphenylphosphonium-dithiocarbonsäure-betaine mit Alkylhalogeniden
Darstellung von Dithiocarbonsäureester- α -triphenylphosphonium-halogeniden
 3. Elektrolyse der Dithiocarbonsäureester- α -triphenylphosphonium-halogenide
Eine neue Methode zur Darstellung von Dithiocarbonsäureestern
 - 3.1. Bisher bekannte Methoden und Vergleich mit der neuen Methode
 4. Diskussion und Ausblick
- D. Experimenteller Teil
- E. Zusammenfassung

A. Einleitung

Im Jahre 1920 setzte H. Staudinger Triphenylphosphin-diphenylmethylen mit Schwefelkohlenstoff um, da ihm auf der Suche nach einer Synthese von Thioketenen diese Reaktion am erfolgversprechendsten zu sein schien. Sein Ziel war es damals noch nicht, systematisch die Reaktion der Triphenylphosphinalkylene mit Schwefelkohlenstoff zu studieren, weil zu dieser Zeit erst ein Vertreter dieser Verbindungsklasse bekannt war.

Die Zahl der dargestellten Phosphinalkylene ist in den letzten zehn Jahren stark gestiegen und ihre Reaktionen wurden in großem Umfange untersucht.

In der vorliegenden Arbeit wird über die Umsetzung dieser Verbindungsklasse mit Schwefelkohlenstoff berichtet.

B. Allgemeines Über Phosphinalkylene

1. Darstellung von Phosphinalkylenen

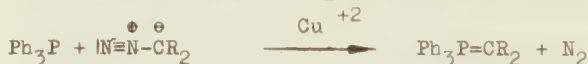
1.1. Aus Phosphazinen

H. Staudinger und J. Meyer¹⁾ zeigten erstmalig, daß sich tertiäre Phosphine (1) und aliphatische Diazoverbindungen (2) zu Phosphazinen vereinigen und daß z.B. das Triphenylphosphin-benzophenonazin (3) unter Stickstoffabspaltung in ein Phosphinmethylderivat, das Triphenylphosphin-diphenylmethylen (4) übergeht.



Diese Art von Phosphinalkylensynthese blieb jedoch auf diesen Sonderfall beschränkt.

Eine allgemein anwendbare Synthese von Triphenylphosphinalkylenen aus Phosphazinen bildet die katalytisch durch Cu^{+2} -Salzen induzierte N_2 -Abspaltung²⁾.



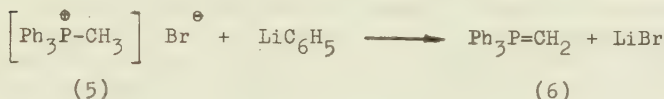
1.2. Aus Phosphoniumsalzen

Die beste Methode zur Darstellung von Phosphinalkylenen ist die Einwirkung von Basen auf Phosphoniumsal-

1) H. Staudinger u. J. Meyer, *Helv.Chim.Acta* 2, 635 (1919)

2) G. Wittig u. H. Schlosser, *Tetrahedron* 18, 1023 (1962)

ze. G. Wittig und G. Geißler³⁾ fanden, daß bei der Einwirkung von Lithiumphenyl auf Methyl-triphenylphosphoniumbromid⁴⁾ (5) Triphenylphosphinmethylen (6) entsteht.



Allgemein lassen sich Phosphinalkylene nach G. Wittig und Mitarbeitern⁵⁾ darstellen, wenn man äquivalente Mengen eines Phosphoniumsalzes (7) und einer starken Base B (Phenyllithium, Natriumäthylat, Butyllithium, Natriumamid usw.) zur Umsetzung bringt.



1.3. Aus Triphenylphosphin und Tetrachlor (brom)-kohlenstoff^{6,7)}

Durch Umsetzung von Triphenylphosphin mit Tetrachlor- oder Tetrabromkohlenstoff sind die Dihalogen-phosphinmethylen (8) leicht zugänglich.



-
- 3) G. Wittig u. G. Geißler, Lieb. Ann. Chem. 580, 44 (1953)
 - 4) G. Wittig u. U. Schöllkopf, Chem. Ber. 87, 1318 (1954)
 - 5) G. Wittig u. H. Haag, Chem. Ber. 88, 1654 (1955)
 - 6) R. Rabinowitz u. R. Marcus, J. Amer. Chem. Soc. 84, 1312 (1962)
 - 7) F. Ramirez, N.B. Desai u. N. Mc. Kelvie, ibid. 84, 1745 (1962)

1.4. Aus Triphenylphosphin und Acrylsäurederivaten⁸⁾

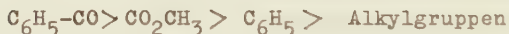


Die semipolare Ylidstruktur verleiht dem Molekül nucleophilen Charakter und macht die Umsetzung mit den verschiedensten Verbindungen, die elektrophilen Charakter besitzen, möglich¹¹⁾. Der nucleophile Charakter, und damit die Reaktionsfähigkeit der Phosphinalkylene wird durch die Verteilung, d.h. durch Lokalisierung bzw. Delokalisierung der negativen Ladung im Molekül bestimmt. Diese hängt von den Substituenten R₁ und R₂ am α-C-Atom ab, ebenso wie von den Gruppen R am Phosphor. So wird der nucleophile Charakter des Phosphinalkylens vermindert und die Stabilität des Alkylens erhöht, wenn das Elektronenpaar am α-C-Atom der Form (11) durch Reste R₁ und R₂ delokalisiert wird, d.h. elektronenziehende Reste R₁ und R₂ stabilisieren die Ylide und vermindern damit ihre Reaktionsfähigkeit. Die Gruppen R am Phosphor beeinflussen ebenfalls die Reaktionsfähigkeit des Phosphinalkylens. Sie bestimmen in entscheidendem Maße, ob mehr die Ylidform (11) oder die Ylenform (12) vorliegt. Die Ylenform liegt bevorzugt dann vor, je größer die formale Ladung am Phosphor ist¹²⁾. Elektronenziehende Gruppen R am Phosphor werden die Einbeziehung von d-Orbitalen und damit die Ylenform (12) begünstigen, wohingegen elektronendrückende Gruppen den Anteil der Ylid-

11) H. J. Bestmann, Angew.Chem. 77, 609, 651, 850 (1965)

12) Jaffé, J.phys.Chem. 58, 185 (1954)

Ist die Basizität von a und b bzw. der Säurecharakter von c und d sehr verschieden, so wird sich das Gleichgewicht immer in Richtung der Bildung des am schwächsten basischen Phosphinalkylens und des am wenigsten sauren Phosphoniumsalzes verschieben. Sind z.B. R_1 ein Acrylrest und R_2 , R_3 und R_4 gleich H, so liegt das Gleichgewicht fast ganz auf der rechten Seite. Mit Hilfe der Umylidierung kann man vergleichende Aussagen über die Stärke der mesomeren bzw. induktiven Effekte machen, die verschiedene Substituenten auf die CH-Acidität der zum P-Atom α -ständigen Methylengruppe der Phosphoniumsalze, bzw. auf die Basizität der Phosphinalkylene, ausüben. Dabei ergibt sich folgende Reihe:



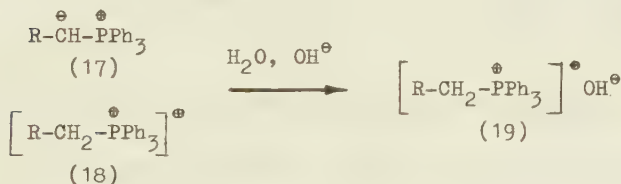
Setzt man Phosphoniumsalze $[R_1-CH_2-P^{\oplus}Ph_3] X^{\ominus}$ mit Phosphinalkylene $R_2-CH=PPh_3$ um, bei denen R_2 in der obigen Reihe rechts von R_1 steht, so tritt Umylidierung ein.

C. Einige Reaktionen von Triphenylphosphinalkylene

1. Reaktion mit Wasser

Die Basizität der Ylide zeigt sich auch bei ihrer Umsetzung mit Wasser. Stark basische Phosphinalkylene (17) reagieren augenblicklich mit Wasser zu Phosphinoxid

nd Kohlenwasserstoff¹⁸⁾¹⁹⁾²⁰⁾. Zu denselben Produkten gelangt man, wenn man Triphenylphosphoniumhalogenide (18) mit Alkalilauge behandelt. Als Zwischenstufe treten dabei Phosphoniumhydroxide (19) auf. Das Phosphoniumkation sollte fähig sein, mit dem genügend basischen Hydroxylanion zu koordinieren. Es entsteht dann ein neutraler Komplex mit fünfbindigem Phosphor (20). Dieser Komplex hat die Eigenschaften einer schwachen Säure. Er kann deshalb mit einem Überschuß einer starken Base ein Anion ausbilden (21), das in ein Phosphinoxid und das Anion eines Kohlenwasserstoffs übergeht²¹⁾. Es gilt die Regel, daß jeweils der Ligand vom Phosphoratom abgespalten wird, der das stabilste Anion zu bilden vermag²²⁾²³⁾. Das gebildete Carbanion reagiert dann augenblicklich mit Wasser zu einem Kohlenwasserstoff und Hydroxylanion.



18) G. Wittig u. U. Schöllkopf, Chem.Ber. 87, 1318 (1954)

19) U. Schöllkopf, Ang.Chem. 72, 260 (1959)

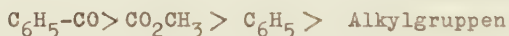
20) G. Wittig u. W. Haag, Chem.Ber. 88, 1654 (1955)

21) J. Meißner, J. Caspar, M. Höring, W. Lauter, L. Lichtenstadt, W. Samuel, Lieb. Ann. Chem. 580, 44 (1926)

22) G.W. Fenton u. C.K. Ingold, J. Chem. Soc. 2342 (1929)

23) L. Hey u. C.K. Ingold, ibid. 531 (1933)

Ist die Basizität von a und b bzw. der Säurecharakter von c und d sehr verschieden, so wird sich das Gleichgewicht immer in Richtung der Bildung des am schwächsten basischen Phosphinalkylens und des am wenigsten sauren Phosphoniumsalzes verschieben. Sind z.B. R_1 ein Acrylrest und R_2 , R_3 und R_4 gleich H, so liegt das Gleichgewicht fast ganz auf der rechten Seite. Mit Hilfe der Umylidierung kann man vergleichende Aussagen über die Stärke der mesomeren bzw. induktiven Effekte machen, die verschiedene Substituenten auf die CH-Acidität der zum P-Atom α -ständigen Methylengruppe der Phosphoniumsalze, bzw. auf die Basizität der Phosphinalkylene, ausüben. Dabei ergibt sich folgende Reihe:



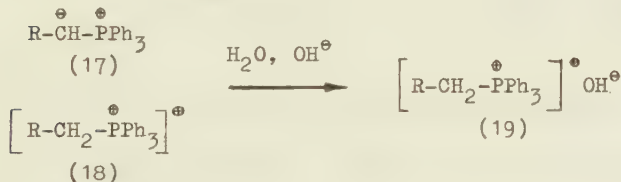
Setzt man Phosphoniumsalze $[R_1-CH_2-PPh_3]^+ X^-$ mit Phosphinalkylenen $R_2-CH=PPh_3$ um, bei denen R_2 in der obigen Reihe rechts von R_1 steht, so tritt Umylidierung ein.

C. Einige Reaktionen von Triphenylphosphinalkylenen

1. Reaktion mit Wasser

Die Basizität der Ylide zeigt sich auch bei ihrer Umsetzung mit Wasser. Stark basische Phosphinalkylene (17) reagieren augenblicklich mit Wasser zu Phosphinoxid

nd Kohlenwasserstoff¹⁸⁾¹⁹⁾²⁰⁾. Zu denselben Produkten gelangt man, wenn man Triphenylphosphoniumhalogenide (18) mit Alkalilauge behandelt. Als Zwischenstufe treten dabei Phosphoniumhydroxide (19) auf. Das Phosphoniumkation sollte fähig sein, mit dem genügend basischen Hydroxylanion zu koordinieren. Es entsteht dann ein neutraler Komplex mit fünfbindigem Phosphor (20). Dieser Komplex hat die Eigenschaften einer schwachen Säure. Er kann deshalb mit einem Überschuß einer starken Base ein Anion ausbilden (21), das in ein Phosphinoxid und das Anion eines Kohlenwasserstoffs übergeht²¹⁾. Es gilt die Regel, daß jeweils der Ligand vom Phosphoratom abgespalten wird, der das stabilste Anion zu bilden vermag²²⁾²³⁾. Das gebildete Carbanion reagiert dann augenblicklich mit Wasser zu einem Kohlenwasserstoff und Hydroxylanion.



18) G. Wittig u. U. Schöllkopf, Chem.Ber. 87, 1318 (1954)

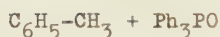
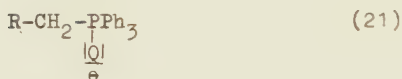
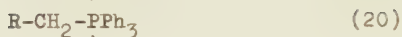
19) U. Schöllkopf, Ang.Chem. 72, 260 (1959)

20) G. Wittig u. W. Haag, Chem.Ber. 88, 1654 (1955)

21) J. Meißner, J. Caspar, M. Höring, W. Lauter, L. Lichtenstadt, W. Samuel, Lieb. Ann. Chem. 580, 44 (1926)

22) G.W. Fenton u. C.K. Ingold, J. Chem. Soc. 2342 (1929)

23) L. Hey u. C.K. Ingold, ibid. 531 (1933)



Es werden mit abnehmender Leichtigkeit eliminiert:

$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2 > \text{C}_6\text{H}_5 > \text{CH}_3 > \text{CH}_3\text{-CH}_2 > \text{höhere Aliphaten.}$

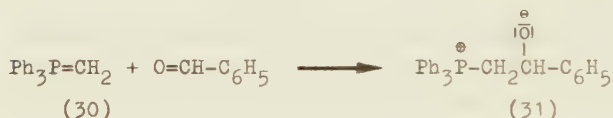
2. Reaktionen mit aktivierten Doppelbindungen

2.1. Reaktionen mit der Carbonylgruppe

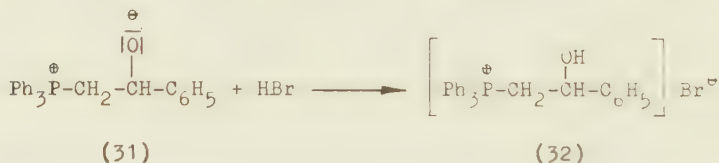
G. Wittig und G. Geißler fanden 1953²⁴⁾, daß sich Triphenylphosphinmethylen (22) mit Benzophenon zu Triphenylphosphinoxid (23) und 1.1.-Diphenyläthylen (24) um-

24) G. Wittig u. G. Geißler, Lieb. Ann. Chem. 580, 44 (1953)

Wegen der Tendenz des Phosphors, mit dem Sauerstoff zu koordinieren, wird eines der Elektronenpaare am Sauerstoff des Aldehyds oder Ketons dem Phosphoratom anteilig. Man nimmt an, daß deshalb aus (27) zwischendurch ein Vierring entsteht (28), der dann in Olefin (29) und Triphenylphosphinoxid zerfällt. Von Schollkopf wurde bewiesen, daß die Addition des Phosphorylids an die Carbonylkomponente tatsächlich zu einem Betain führt, indem er Benzaldehyd mit Triphenylphosphoräthyliden (30) umsetzte.

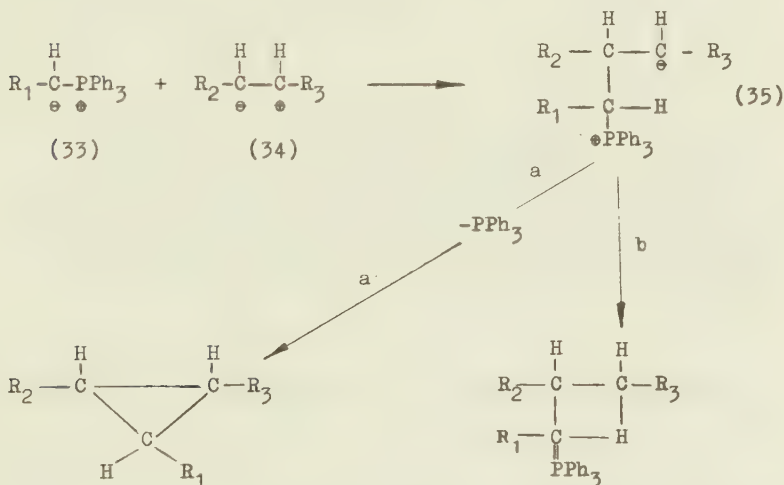


Die Zwischenstufe (31) konnte als Hydrobromid (32) nachgewiesen werden²⁹⁾.



2.2. Reaktionen mit der C=C Doppelbindung³⁰⁾

Vielzahl reaktionsfähiger Doppelbindungen (34) als elektrophile Partner. Sie setzen sich u.a. mit Verbindungen um, die aktivierte, elektronenarme C=C Doppelbindungen enthalten. Als Zwischenstufe wird ein Betain (35) angenommen, wobei dann, wie H. J. Bestmann und F. Seng³¹⁾ zeigten, die Substituenten des Phosphinalkylens dessen Zerfall bestimmten. Ihre Untersuchungen ließen den Schluß zu, daß bei Verwendung von Phosphinalkylenen mit Gruppen die einen +I-Effekt ausüben der Weg a bevorzugt wird, während resonanzstabilisierende Gruppen den Weg nach b ablaufen lassen.

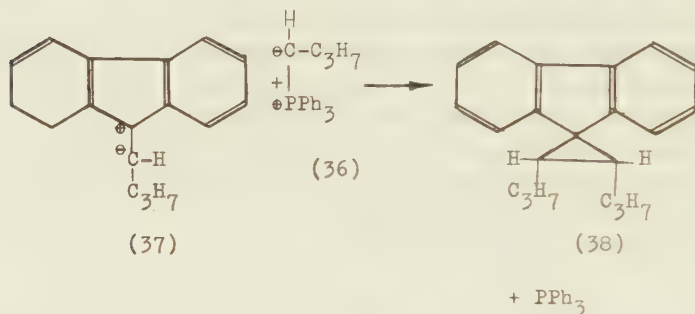


Den Ablauf nach a beobachteten schon früher R. Mechoulam und F. Sondheimer³²⁾ bei der Umsetzung von Triphe-

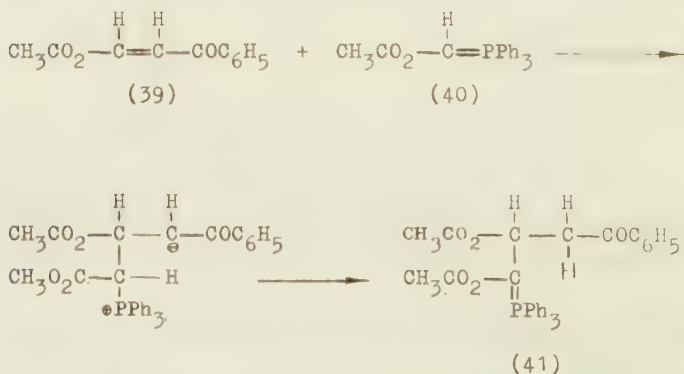
31) H. J. Bestmann u. F. Seng, Angew.Chem. 74, 154 (1962)

32) R. Mechoulam u. F. Sondheimer, J.Amer.Chem.Soc. 80, 4368 (1958)

nylphosphinbutylen (36) mit 9-n-butyliden-Fluoren (37),
zum Spiro- 2.3.-di-n-propylcyclopropan-1.9.-fluoren (38),

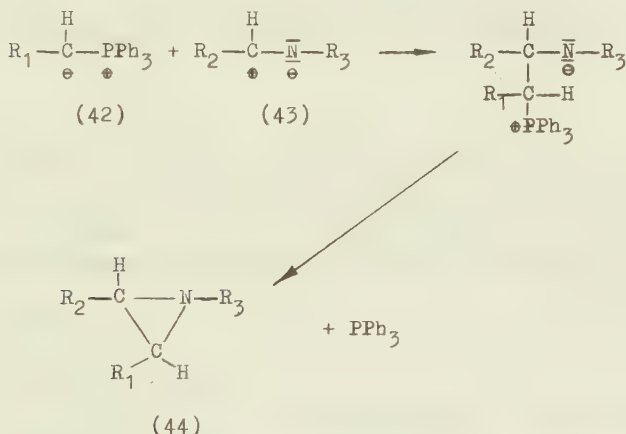


während H. J. Bestmann und F. Seng³¹⁾ durch Umsetzung
von Benzoylacrylsäuremethylester (39) und Triphenyl-
phosphincarbomethoxymethylen (40) ein Beispiel für den
Ablauf b zeigten. Sie erhielten als Endprodukt Triphe-
nylphosphin- (1-carbomethoxy-2-benzoyl)äthyl-carbo-
methoximethylen (41).

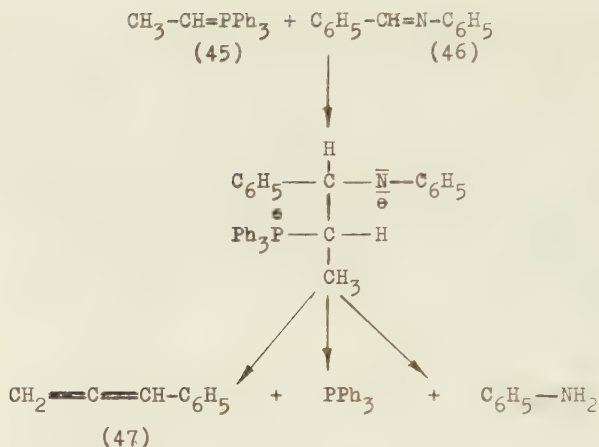


2.3. Reaktionen mit der C=N Doppelbindung

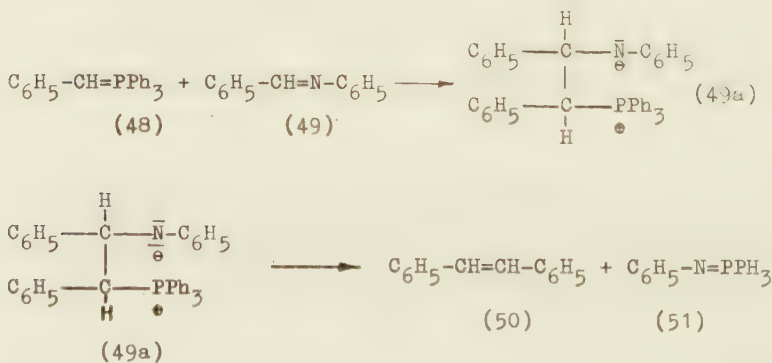
Setzt man Triphenylphosphinalkylene (42) mit Schiff-schen Basen (43) um, so können sich, wie H. J. Bestmann und F. Seng³¹⁾ zeigten, je nach dem ob sich in β -Stellung zum P-Atom eine CH_2 -Gruppe oder keine befindet, Allene oder Olefine bilden. Zu erwarten wäre eigentlich, in Analogie zur Reaktion der Triphenylphosphinalkylene mit der C=C Doppelbindung, ein Aziridin-derivat (44).



Ylide, die in β -Stellung zum P-Atom eine CH_2 -Gruppe tragen, ergeben bei der Umsetzung Allene. Bei der Reaktion von Triphenylphosphinäthylen (45) und Benzalanilin (46) entstehen Phenylallen (47), Anilin und Triphenylphosphin.

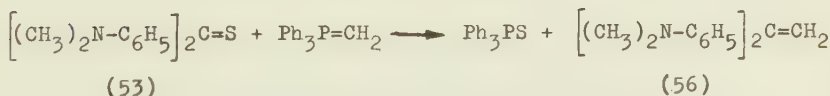


Ylide, die in β -Stellung zum P-Atom keine CH_2 -Gruppe tragen, setzen sich zu Olefinen um. Bei der Reaktion von Triphenylphosphinbenzyliden (48) mit Benzalanilin (49) wurden Stilben (50) und Triphenylphosphinphenylimid (51) erhalten.



2.4. Reaktionen mit Thioketonen

Es wurde versucht, eine der Wittig-Reaktion analoge Reaktion mit Thioaldehyden, Dialkylthioketonen oder Dialkylthioketonen durchzuführen. Thioaldehyde und Dialkylthioketone sind wegen ihrer Unbeständigkeit und ihres äußerst unangenehmen Geruchs ungeeignet. Günstiger für die Umsetzung zeigten sich Thiobenzophenon (52) und Thiomichlers-Keton (53)³³). So gibt, wie erwartet, Thiobenzophenon mit Triphenylphosphinmethylen (54) 1.1.-Diphenyläthylen (55) und Triphenylphosphinsulfid. Mit Thiomichlers-Keton erhält man Bis-(p-dimethylamino-phenyl)äthylen (56) und Triphenylphosphinsulfid.



D. Reaktionen von Phosphinalkylenen mit Schwefelkohlenstoff

I. Schwach basische Phosphinalkylene

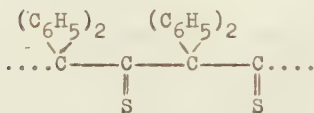
Wie unter B.1.2. berichtet, wird die Reaktionsfähigkeit der Phosphinalkylene vermindert, wenn das Elektronenpaar am α -C-Atom der Ylidform (11) durch Reste R_1 und R_2 delo-

33) P. Duffner, Dissertation Tübingen 1957

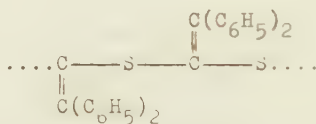
kalisiert, oder durch elektronenziehende Gruppen R_1 und R_2 angezogen wird. Um solche Phosphinalkylene handelt es sich bei den Reaktionen in den folgenden Kapiteln.

1. Bekannte Ergebnisse

Bei der Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Triphenylphosphindiphenylmethylen³⁴⁾ erhielt Staudinger³⁵⁾ ein polymeres Diphenylthioketen, für das er Struktur (57) und (58) vorschlug. Struktur (58) wurde von ihm als die wahrscheinlichere angesehen.



(57)



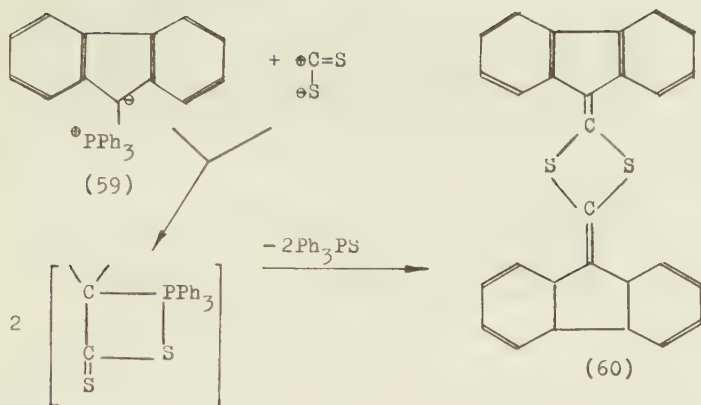
(58)

Alexander Schönberg, E. Frese und K. H. Brosowski³⁶⁾ haben Schwefelkohlenstoff bei dessen Siedetemperatur auf Triphenylphosphinfluorenyliden (59) einwirken lassen und erhielten ein dimeres Thioketen, das 2.4.-difluorinylden-1.3.-dithiacyclobutan (60).

34) H. Staudinger u. J. Meyer, Chem.Ber. 53, 72 (1920)

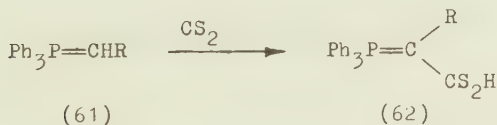
35) H. Staudinger, G. Rathsam u. F. Kjellberg, Helv. chim.Acta 2, 853 (1920)

36) A. Schönberg, E. Frese u. K.H. Brosowski, Chem. Ber. 95, 3077 (1962)



Bei den Reaktionen beider Autoren ist als Zwischenstufe ein monomeres Thioketen anzunehmen, das sich jedoch augenblicklich dimerisiert.

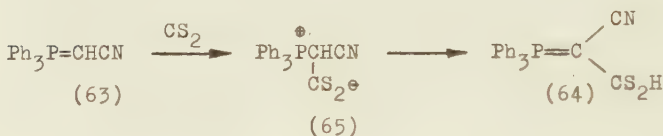
Etwa gleichzeitig mit unserer vorläufigen Mitteilung³⁷⁾ berichteten J.J. Pappas und E. Gancher³⁸⁾ über die Reaktion von Schwefelkohlenstoff mit monosubstituierten Triphenylphosphinalkylenen (61) zu Dithiocarbonsäuren (62).



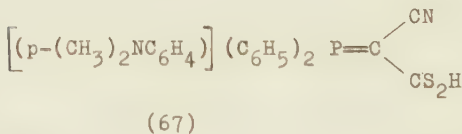
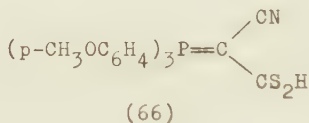
37) H. J. Bestmann, R. Engler u. H. Hartung, *Angew.Chem.* 78, 1100 (1966)

38) J.J. Pappas u. E. Gancher, *J.of Org.Chem.* 31, 3877 (1966)

Für $R = \text{CO}_2\text{CH}_3$, $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CO}$, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2$ 2.4 erfolgte bei Raumtemperatur in 24 Stunden auch mit überschüssigem Schwefelkohlenstoff keine Reaktion. Im Gegensatz dazu gab das Triphenyl-cyanmethylen (63) in hoher Ausbeute die Dithiocarbonsäure (64). Sie nahmen an, daß die Reaktion über das Zwitterion (65) verläuft, das sich zu (64) tautomerisiert.

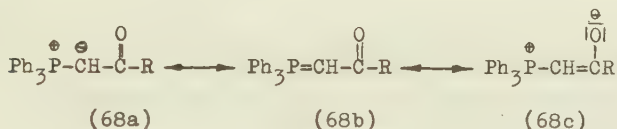


Auf dieselbe Weise erhielten sie aus Tri-(p-methoxyphenyl)cyanomethylen und aus (p-dimethylaminophenyl)-di-phenyl-cyanomethylen die Dithiocarbonsäuren (66) und (67).



2. Eigene Versuche

Triphenylphosphin-phenacetylmethylen³⁹⁾ $R = C_6H_5$ und Triphenylphosphin-carbomethoximethylen⁴⁰⁾ sind durch folgende mesomere Grenzformeln zu beschreiben (68a - 68c):



Diese Phosphinalkylene sind bereits so wenig reaktionsfähig, daß sie vom Wasser nur bei höheren Temperaturen hydrolysiert werden. Ihre Stabilität ist auf die Grenzstrukturen (68a - 68c) zurückzuführen, in die die Carbonylgruppe mit einbezogen ist. Dennoch sind diese Phosphinalkylene zur Carbonyl-Addition befähigt³⁹⁾.

Wir versuchten diese beiden Triphenylphosphinalkylene mit der äquivalenten Menge Schwefelkohlenstoff in Benzol zur Reaktion zu bringen. Dies gelang uns aber nicht, obwohl wir die Lösung 24 Stunden zum Sieden erhitzten. Auch unter forcierten Bedingungen mit Schwefelkohlenstoff im Druckautoklaven bei 80° erfolgte keine Reaktion. Wie unter B.1.2. berichtet, wird verminderte d-Orbitaleinbeziehung das Gleichgewicht zwischen Ylen und Ylid-Struktur mehr nach der Seite der Ylid-Struktur verschieben und damit die Reaktionsfähigkeit des Ylids erhöhen. Dies ist der Fall, wenn man statt der Triphenylphosphinalkylene Tributylphosphinalkylene verwendet. Wir versuchten deshalb das Tributylphosphincarbomethoximethylen⁴¹⁾,

39) F. Ramirez u. S. Dthersowitz, J.Org.Chem. 22, 41 (1957)

40) O. Isler, H. Guntmann, M. Montavon, R. Ruegg, G. Ryser u. P. Zeller, Helv.chim.Acta 40, 1242 (1957)

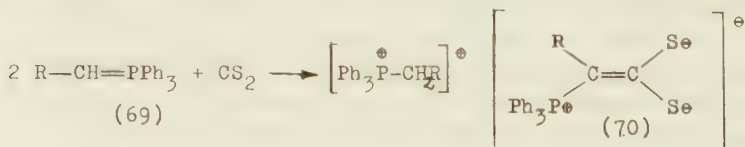
41) H. Liberda, Dissertation Erlangen, 1967

das schon recht feuchtigkeitsempfindlich ist, mit Schwefelkohlenstoff zur Reaktion zu bringen, doch fanden wir auch nach 24-stündiger Umsetzung in siedendem Schwefelkohlenstoff nur das Ausgangsprodukt.

II. Stark basische Triphenylphosphinalkylene

1. Darstellung und Eigenschaften der Alkyl-triphenylphosphoniumsalze der Dithiocarboxi-alkylidentriphenylphosphorane

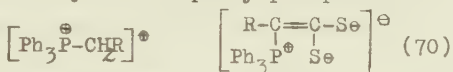
Die für diese Umsetzungen verwendeten Triphenylphosphinalkylene wurden nach der Natriumamidmethode⁴²⁾ dargestellt. Zur Reaktion bringt man zwei Mol Triphenylphosphinalkylen und ein Mol Schwefelkohlenstoff. Ein Überschuß an Schwefelkohlenstoff ist dabei auf jeden Fall zu vermeiden, da sich sonst rote, übelriechende Schmierer bilden. Den Schwefelkohlenstoff löst man in der zwanzigfachen Menge absoluten Äthers und läßt ihn unter kräftigem Rühren zu der benzolischen Lösung der Triphenylphosphinalkylene (69) zutropfen. Nach kurzer Zeit schon fallen die Alkyl-triphenylphosphoniumsalze der Dithiocarboxi-alkylidentriphenylphosphorane (70) als gelbe, kristalline Verbindungen aus. Die Struktur dieser Verbindungen ergibt sich aus den Ergebnissen der Elementaranalysen und vor allem aus den später beschriebenen Folgereaktionen.



42) G. Wittig, H. Eggers u. P. Duffner, Lieb. Ann. Chem. 619, 10 (1958)

Wir konnten hiermit nicht die Beobachtungen von J.J. Pappas³⁶⁾ bestätigen, der bei derselben Reaktion als einziges identifizierbares Produkt Triphenylphosphinsulfid fand.

Tabelle 1 Alkyl-triphenylphosphoniumsalze der Dithiocarboxi-alkylidentriphenylphosphorane

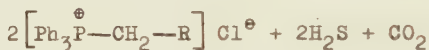
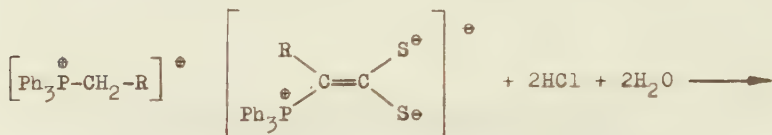


aus den Yliden R-CH=PPh_3 (69) und Schwefelkohlenstoff

Nr.	Eingesetztes Ylid (69)	Ausbeute an (70) in % d. Th.
1	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH=PPh}_3$	95
2	$\text{CH}_3\text{-CH=PPh}_3$	94
3	$\text{H}_2\text{C=PPh}_3$	96
4	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-(CH)}_2\text{-CH=PPh}_3$	85
5	$\text{c-C}_6\text{H}_{11}\text{-CH=PPh}_3$	81

Die Alkyl-triphenylphosphoniumsalze der Dithiocarboxi-alkylidentriphenylphosphorane sind in den üblichen organischen Lösungsmitteln fast unlöslich. In siedendem Nitrobenzol oder in Aceton sind sie zum Teil etwas löslich. Aus Acetonitril lassen sie sich umkristallisieren. Bei ihrer Darstellung fallen sie nach mehrmaligem Waschen mit absolutem Benzol und absolutem Äther praktisch analysenrein an. Die Schmelzpunkte sind nicht sehr scharf. Beim Schmelzpunkt tritt Zersetzung ein. Durch mehrstündiges Erhitzen zum Sieden mit konzentrier-

ter Salzsäure erhält man unter H_2S und CO_2 Entwicklung wieder die bei ihrer Darstellung eingesetzten Phosphoniumsalze als Chloride zurück.

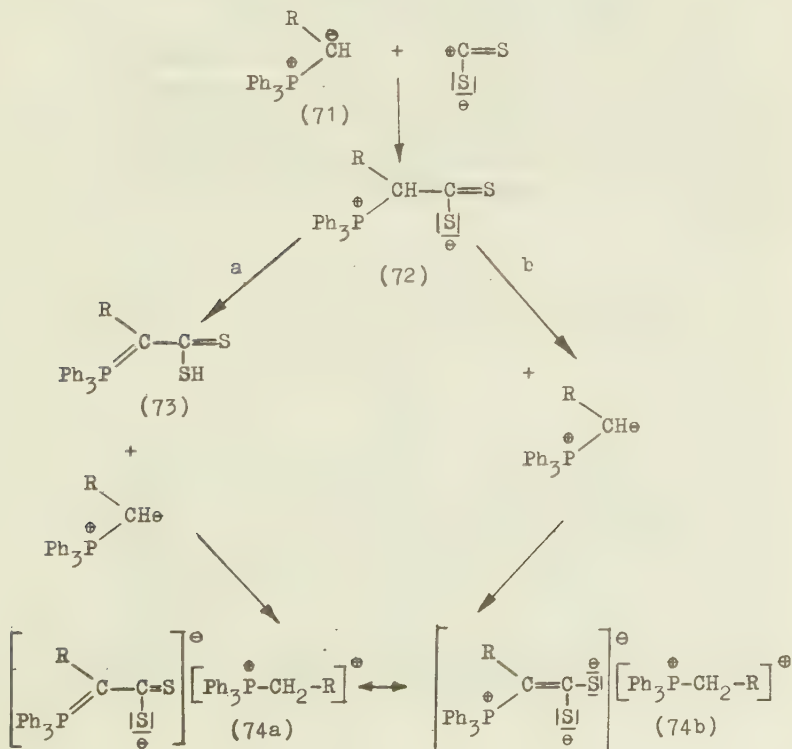


Die Alkyl-triphenylphosphoniumsalze der Dithiocarboxylaldehydtriphenylphosphorane erweisen sich als sehr reaktionsfähige Substanzen. Sie treten mit Methylenchlorid, Chloroform, Alkyl-halogeniden, α -Halogenketonen, Säurechloriden und ω, ω' -Dihalogenalkanen mehr oder weniger rasch in Reaktion. Bevor jedoch in den folgenden Kapiteln auf diese Reaktionen noch näher eingegangen wird, soll im nächsten Kapitel auf den Reaktionsmechanismus der Umsetzung von Triphenylphosphinalkylenen mit Schwefelkohlenstoff eingegangen werden.

1.1. Reaktionsmechanismus

Wie im vorigen Kapitel berichtet wurde, setzen sich Triphenylphosphinalkylene mit Schwefelkohlenstoff im Molverhältnis 2:1 zu Alkyl-triphenylphosphoniumsalzen der Dithiocarboxylaldehydtriphenylphosphorane um. Für den Verlauf der Reaktion kommen folgende Mechanismen in

Betracht. Der erste Schritt ist für beide Mechanismen der gleiche. Ein Mol Triphenylphosphinalkylen (71) reagiert zum Anion einer 1-triphenylphosphonium-1-alkyldithioessigsäure (72). Für die weitere Reaktionsfolge ergeben sich dann zwei Möglichkeiten. Die eine Möglichkeit a) wäre, daß sich (72) zur Dithiocarbonsäure (73) tautomerisiert. In einem zweiten Schritt reagiert dann (73) mit einem zweiten Mol Ylid, das eine starke Base darstellt, zu (74). Die zweite und wahrscheinlichere Reaktionsfolge b) wäre, daß sich ein zweites Mol Ylid direkt von (72) das Proton holt und somit nur in zwei Schritten zu den Verbindungen des Typs (74) führt.



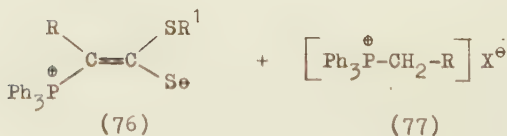
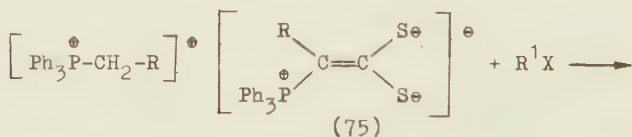
Die Verbindungen, die im letzten Reaktionsschritt entstehen, kann man durch zwei mesomere Formen (74a - 74b) beschreiben. Unsere Untersuchungen zeigten, in den folgenden Kapiteln soll darüber berichtet werden, daß praktisch nur die Form (74b) vorliegt, wobei eine partielle Bindung zwischen dem P-Atom und dem cis-ständigen Schwefelatom angenommen werden kann.

2. Umsetzung der Alkyltriphenylphosphoniumsalze der Dithiocarboxi-alkylidentriphenylphosphorane mit organischen Halogenverbindungen

2.1. Umsetzung mit Alkylhalogeniden

Darstellung von Dithiocarboalkoxi-alkylidentriphenylphosphoranen

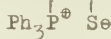
Die Suspension eines Alkyl-triphenylphosphoniumsalzes von Dithiocarboxi-alkylidentriphenylphosphoranen (75) in Benzol reagiert bei 50° - 60° mit einem Mol Alkylhalogenid zu Dithiocarboalkoxi-alkylidentriphenylphosphoranen (76) und Alkyl-triphenylphosphoniumhalogeniden (77).



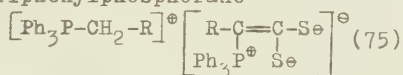
Die Verbindungen (76) lösen sich mit gelber Farbe in Benzol, wobei die Löslichkeit in Benzol mit abnehmen-

der Zahl der Kohlenstoffatome in den Resten R und R¹ abnimmt. Die Alkyl-triphenylphosphoniumhalogenide bleiben ungelöst und können abfiltriert werden. Nach dem Abdestillieren des Benzols und durch Umkristallisieren aus Essigester erhält man die Verbindungen (76) analysenrein.

Tabelle 2 Dithiocarboalkoxi-alkylidentriphenylphosphorane (76) $R-C \equiv C-SR^1$ aus Alkyl-triphenyl-



phosphoniumsalzen der Dithiocarboxi-alkylidentriphenylphosphorane

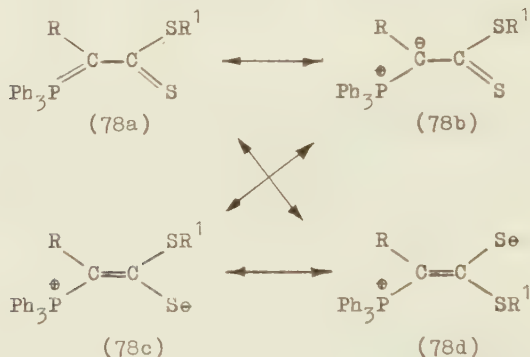


und Alkylhalogeniden R¹X.

Nr.	Eingesetzte Verbindung (75) R	Eingesetztes Alkylhalogenid R ¹ X	Ausbeute an (76) in % d. Th.
1	C ₆ H ₅	CH ₃ J	93
2	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅ -CH ₂ Cl	94
3	C ₆ H ₅	C ₂ H ₅ J	92
4	H	CH ₃ J	90
5	H	C ₂ H ₅ J	93
6	CH ₃	CH ₃ J	94
7	CH ₃	C ₂ H ₅ J	96
8	CH ₃	C ₆ H ₅ -CH ₂ Cl	89
9	C ₆ H ₅ -(CH ₂) ₂	C ₂ H ₅ J	76
10	C ₆ H ₁₁ -c	C ₂ H ₅ J	90

2.1.1. Eigenschaften dieser Verbindungen und Diskussion ihrer Struktur

Die neue Verbindungsklasse (76) ist durch folgende mesomere Formen (78a - d) beschreibbar:



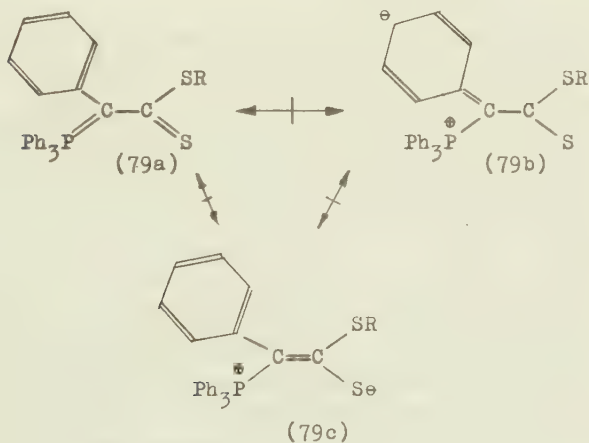
In den Strukturen 78c und 78d verliert die C-C Bindung ihren ausschließlichen Einfachbindungscharakter. Die beiden cis-trans-Strukturisomeren 78c und 78d müßten bei tiefen Temperaturen mit Hilfe der H¹-NMR-Spektroskopie zu unterscheiden sein.

Aus H¹-NMR-Untersuchungen in einem weiten Temperaturbereich ist zu ersehen, daß diese Verbindungen, ganz zum Unterschied zu den sauerstoffanalogen Verbindungen 43)44) keinerlei Rotation um die C—C Bindung zei-

43) H. J. Bestmann, G. Joachim u. J. Lengyel, Tetrahydron Letters 24, 3355 (1966)

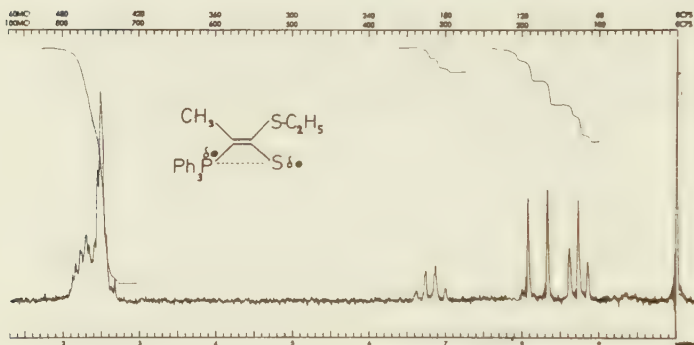
44) A. J. Speziale u. K.W. Ratts, J.Amer.Chem.Soc. 85, 2790 (1965)

gen, d.h. es treten keine cis-trans-Verbindungen bei tiefen Temperaturen auf. Vor allem an dem Beispiel (79a - c), das die besten sterischen und elektronischen Voraussetzungen für eine thermische Isomerisierung bringen würde, überrascht dieser Befund sehr, da durch Einbeziehung des Phenylringes in die Mesomerie der Doppelbindungscharakter zwischen den beiden C-Atomen sich am leichtesten vermindern lassen müßte.



Diese Art von Wechselwirkung, die bei den analogen Sauerstoffverbindungen eine große Rolle spielt, ist augenscheinlich bei den Schwefelanalogen überhaupt nicht vorhanden. Weiterhin geben diese Verbindungen auch unter forcierten Bedingungen keine Wittig-Reaktion mehr. In allen Beispielen, die in den folgenden Kapiteln beschrieben sind, wurden nur S-Alkylierungen beobachtet. Als erstes Beispiel sei hier das H^1 -NMR-Spektrum des Dithio-

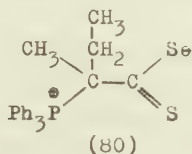
carboäthoxi-äthylidentriphenylphosphorans diskutiert.



Da ^{31}P Phosphor den Spin $1/2$ hat, kann er benachbarte Protonen aufspalten. Nach J. B. Hendrickson und M. L. Maddox⁴⁵⁾ bleibt diese Aufspaltung nicht nur auf α -ständige Protonen beschränkt, β -ständige Protonen werden ebenfalls, und sogar mit noch größerer Kopplungskonstante aufgespalten. Aus diesem Grunde wird die zum Phosphor β -ständige CH_3 -Gruppe in obigem Beispiel zum Dublett aufgespalten. Die Methylenprotonen des $\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ -Restes werden durch die CH_3 -Gruppe zum Quartett aufgespalten, die Methylprotonen durch die Methylenprotonen zum Triplet. Würde eine C-Alkylierung stattgefunden haben, so müßte die Verbindung (80) vorliegen, in der eine CH_2 -Gruppe zum Phosphor ebenfalls β -ständig liegt

45) J. B. Hendrickson, M. L. Maddox, J. J. Sips und H. D. Kaesz, Tetrahedron 20, 449 (1964)

und als Oktett erscheinen müßte. Aus dem obigen Bild jedoch ist klar zu ersehen, daß das nicht der Fall ist.



Alle diese Beobachtungen sprechen dafür, daß (76) tatsächlich in einer der zwei "Betainstrukturen" (78c - d) vorliegt. Das bedeutet, daß der Carbanioncharakter (78b) praktisch zu vernachlässigen ist.

Der Schwefel zeigt hinsichtlich seiner Elektronenabgabe eine geringere Neigung zur Mesomerie als der Sauerstoff. Er kann aber prinzipiell als schwacher Donator wirken, da er leicht polarisierbar ist⁴⁶⁾ und deshalb eher Elektronen in die freien 3d-Orbitale des Phosphors liefern kann. Diese Tatsachen sprechen für die Struktur (78c), in der man eine partielle Phosphor-Schwefel-Bindung annehmen kann. Einen Beweis hierfür müßten die ³¹P-NMR-Spektren liefern.

Für das Dithiocarbomethoxi-methyldentriphenylphosphoran (81) wurde ein δ_p -Wert von -7,0 ppm und für das Dithiocarboäthoxi-methyldentriphenylphosphoran (82) ein δ_p -Wert von -8 ppm gefunden⁴⁷⁾. Anhand von δ_p -Werten der ³¹P-Resonanzspektren dieser und einiger anderer P-Verbindungen sollen diese Werte diskutiert werden.

46) R. Mayer, S. Scheithauser u. D. Kunz, Chem.Ber. **99**, 1393 (1966)

47) Gemessen von R. Schmutzler, z.Zt. Univ. of Techn. Loughborough (England)

- (81) $\text{Ph}_3\text{P}^{\oplus}\text{-CH=C(SCH}_3\text{)S}^{\ominus}$ $\delta_{\text{p}} = -7,0 \text{ ppm}$
- (82) $\text{Ph}_3\text{P}^{\oplus}\text{-CH=C(SC}_2\text{H}_5\text{)S}^{\ominus}$ $\delta_{\text{p}} = -8,0 \text{ ppm}$
- (83) $\text{Ph}_3\text{P}^{\oplus}\text{-CH}_2^{\ominus}$ $\delta_{\text{p}} = -20,4 \text{ ppm}^{47)}$
- (84) $\text{Ph}_3\text{P}^{\oplus}\text{-CH-COOC}_2\text{H}_5^{\ominus}$ $\delta_{\text{p}} = -19,1 \text{ ppm}^{47)}$
- (85) $\text{Ph}_3\text{P}^{\oplus}\text{-CH}_2\text{-COOC}_2\text{H}_5^{\ominus}$ $\delta_{\text{p}} = -19,7 \text{ ppm}^{48)}$
- (86) $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{P}^{\oplus}\begin{matrix} \text{O-C-CH}_3 \\ \parallel \\ \text{O-C-CH}_3 \end{matrix}$ $\delta_{\text{p}} = +53 \text{ ppm}^{49)}$
- (87) $\text{Ph}_3\text{P}^{\oplus}\text{-CH}_2\text{-CR}^{\ominus}$ $\delta_{\text{p}} = +37 \text{ ppm}^{50)}$

Aus dieser Übersicht ist zu ersehen, daß die δ_{p} -Werte in den Phosphoniumsalzen mit vierbindigem Phosphor und in den Yliden um -19 ppm liegen. In den eindeutig pentakovalenten Phosphorverbindungen (86) und (87) liegen hohe positive δ_{p} -Werte vor. Die für die Verbindungen (81) und (82) gefundenen δ_{p} -Werte von -7 bzw. -8 ppm sprechen ganz für eine partielle Bindung zwischen dem Phosphor- und dem Schwefelatom. Bei den strukturähnlichen Sauerstoffverbindungen (84) und (85) scheint dies nicht der Fall zu sein, da der Sauerstoff zwar elektronegativer als der Schwefel ist, aber schwer polarisierbar ist und wenig ausgeprägte Donatoreigenschaften zeigt. Damit wäre gleichzeitig eine Erklärung für die verschiedene Reaktionsfähigkeit der beiden Schwefelatome, d.h. der größeren Reaktionsfähigkeit des trans-

48) A. J. Speziale u. K.W. Ratts, J.Amer.Chem.Soc. 85, 2790 (1963)

49) F. Ramirez u. N.B. Desai, ibid. 82, 2652 (1960)

50) R. Huisgen u. J. Wulff, Tetrahedron Letters 10, 917 (1967)

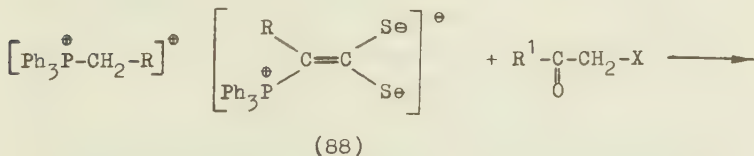
ständigen Schwefels gegenüber elektrophilen Reagentien erbracht. Allein schon die Tatsache der verschiedenen Reaktionsfähigkeit der beiden Schwefelatome deutet auf ein teilweise P-S-Bindung eines der beiden Schwefelatome hin.

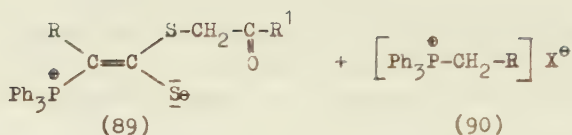
Aus dem oben Gesagten läßt sich also folgern, daß bei der Umsetzung von Alkyl-triphenylphosphoniumsalzen der Dithiocarboxi-alkylidentriphenylphosphorane mit 1 Mol Halogenverbindung der Schwefel in trans-Stellung zum Triphenylphosphoniumrest reagiert. Weitere Beweise für die Richtigkeit dieser Annahme werden noch in späteren Kapiteln erbracht.

3. Umsetzung mit α -Halogenketonen

Darstellung von Dithiocarboacylmethoxi-alkylidentriphenylphosphoranen

Wie zu erwarten, setzen sich α -Halogenketone, die man bei 50° Reaktionstemperatur in die Suspension eines Alkyl-triphenylphosphoniumsalzes von Dithiocarboxi-alkylidentriphenylphosphoranen (88) in Benzol tropfen läßt, zu Dithiocarboacylmethoxi-alkylidentriphenylphosphoranen (89) und Alkyl-triphenylphosphoniumhalogeniden (90) um.





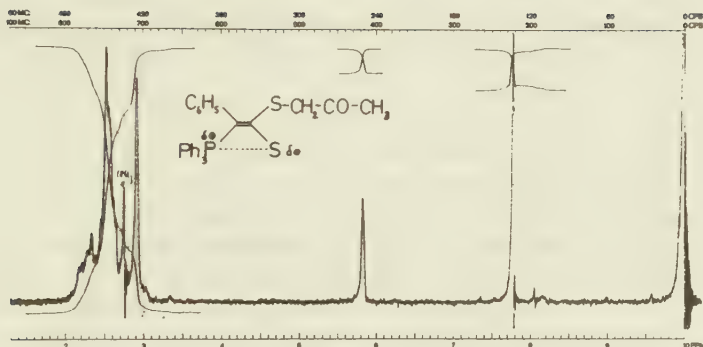
Die Verbindungen (89) lösen sich relativ schlecht in Benzol. Das Phosphoniumsalz (90) bleibt ungelöst und kann abfiltriert werden. Nach dem Abdestillieren des Benzols und Umkristallisieren aus Acetonitril sind die Verbindungen analysenrein.

Tabelle 3 Darstellung von Dithiocarboacylmethoxy-alkylidenphosphoranen (89)

$\text{R-C}=\text{C-S-CH}_2\text{-CO-R}^1$ aus Alkyl-triphenylphosphoniumsalzen der Dithiocarboxi-alkylidentriphenylphosphorane
 $[\text{Ph}_3\text{P}^+\text{-CH}_2\text{-R}]^+ [\text{R-C}=\text{C-Se}^- \text{Ph}_3\text{P}^+ \text{Se}^-]^-(88)$ und α -Halogenketonen $\text{R}^1\text{-C(=O)-CH}_2\text{X}$

Nr.	Eingesetzte Verbindung. (88) R	Eingesetztes α -Halogenketen	Ausbeute an (89) i. % d. Th.
1	C_6H_5	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CO-CH}_2\text{-Br}$	83
2	C_6H_5	$\text{CH}_3\text{-CO-CH}_2\text{Cl}$	91

Das ^1H -NMR-Spektrum des Dithiocarboacetylmethoxy-benzylidentriphenylphosphorans zeigt wiederum eindeutig, daß bei dieser neuen Verbindungsklasse nur S-Alkylierung erfolgt.



In den IR-Spektren erscheint die C=O Schwingung um 1680 cm^{-1} .

4. Darstellung von Alkylketen-di-alkylmercaptal- β -triphenylphosphoniumhalogeniden

4.1. Durch Umsetzung der Dithiocarboalkoxi-alkyliden-triphenylphosphorane mit Alkylhalogeniden

Wie unter II 2.1. beschrieben, fallen die Dithiocarboalkoxi-alkylidentriphenylphosphorane (91) bei ihrer Darstellung in benzolischer Lösung an. Gibt man zu dieser Lösung ein weiteres Mol an Alkylhalogenid, dann entfärbt sich beim Erwärmen die gelbe benzolische Lösung und die fast farblosen Alkylketen-di-alkylmercaptal- β -triphenylphosphoniumhalogenide (92) fallen aus der Lösung aus.

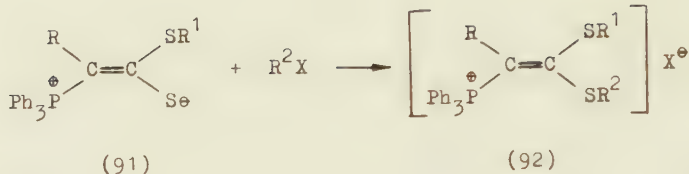


Tabelle 4 Alkylketen-di-alkylmercaptal- β -triphenylphosphoniumhalogenide $\left[\begin{array}{c} \text{R}-\text{C}=\text{C}-\text{SR}^1 \\ | \quad | \\ \text{Ph}_3\text{P}^+ \quad \text{Se}^- \end{array} \right] \text{X}^-$ (92)

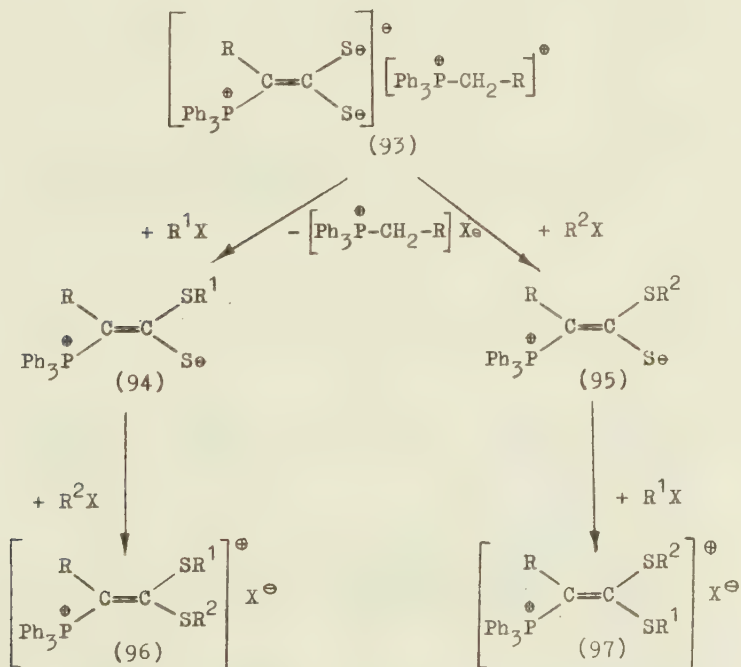
aus Dithiocarboalkoxialkylidentriphenylphosphoranen $\begin{array}{c} \text{R}-\text{C}=\text{C}-\text{SR}^1 \\ | \quad | \\ \text{Ph}_3\text{P}^+ \quad \text{Se}^- \end{array}$ (91)

und Alkylhalogeniden R^2X

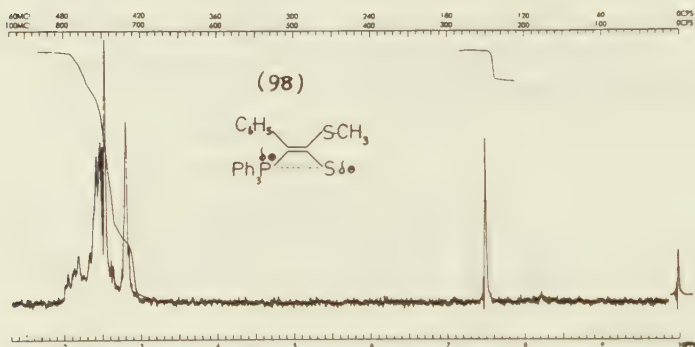
Nr.	Eingesetzte R	Verbindg. (91) R^1	Eingesetztes Alkylhalogenid R^2X	Ausbeute an (92)	Fp.
1	C_6H_5	CH_3	CH_3J	96 %	225°
2	C_6H_5	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2$	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2\text{Cl}$	90 %	187°
3	C_6H_5	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$	95 %	191°
4	C_6H_5	CH_3	$\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$	92 %	223°
5	C_6H_5	C_2H_5	CH_3J	93 %	221°
6	C_6H_5	C_2H_5	$\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$	95 %	223°
7	CH_3	C_2H_5	$\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$	80 %	186°
8	CH_3	CH_3	$\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$	99 %	193°
9	CH_3	C_2H_5	CH_3J	93 %	171°
10	CH_3	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$	86 %	179°
11	H	C_2H_5	$\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$	95 %	161°
12	H	CH_3	$\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$	92 %	169°

13	H	C ₂ H ₅	CH ₃ J	84 %	118°
14	C ₆ H ₅ (CH ₂) ₂	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅ J	85 %	215°
15	C ₆ H ₁₁ -c	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅ J	78 %	221°

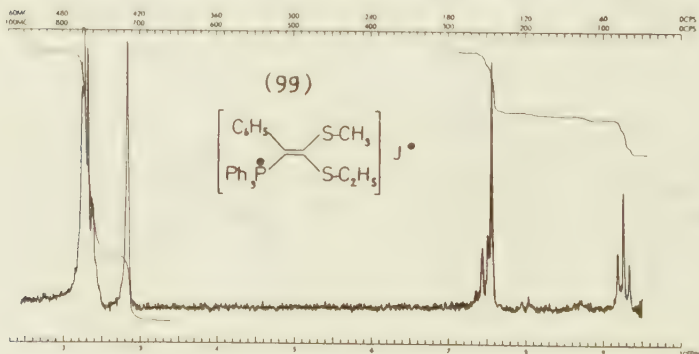
Formel (92) zeigt, daß cis-trans-Isomerie möglich ist, wenn sich die S-Alkylgruppen voneinander unterscheiden. In der Tat erlaubt die in zwei Schritten erfolgende Alkylierung der beiden S-Atome der Verbindungen (93) über die Verbindungen (94) bzw. (95) die Darstellung der isomeren Phosphoniumsalze (96) und (97).



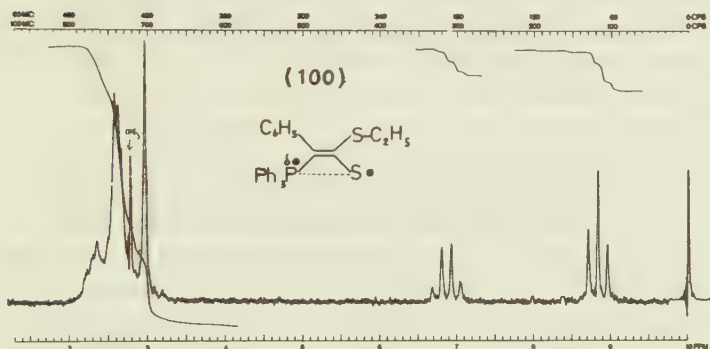
Die Isomeren können jeweils einheitlich in den nahezu quantitativen Ausbeuten nur entstehen, wenn bereits die zu alkylierenden Verbindungen (93), (94) und (95) in einer einheitlichen Konfiguration vorliegen. An Hand von H^1 -NMR-Spektren soll dies noch veranschaulicht werden. Alkyliert man (93) ($R = C_6H_5$) mit Methyljodid, so erhält man (98).



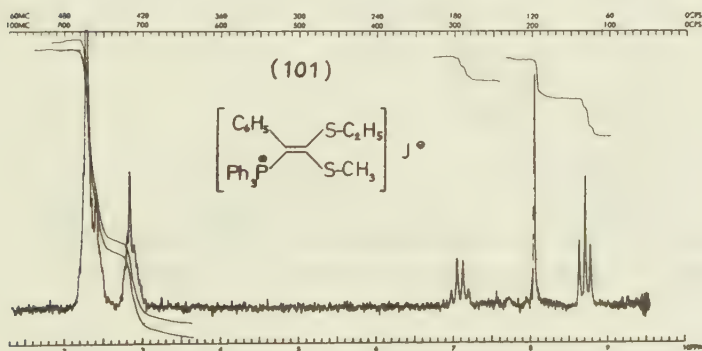
Durch weitere Alkylierung von (98) mit Äthyljodid entsteht das Phosphoniumsalz (99).



Die dazu geometrisch isomere Verbindung wird erhalten, wenn man zuerst (93) ($R = C_6H_5$) mit Äthyljodid zu (100)

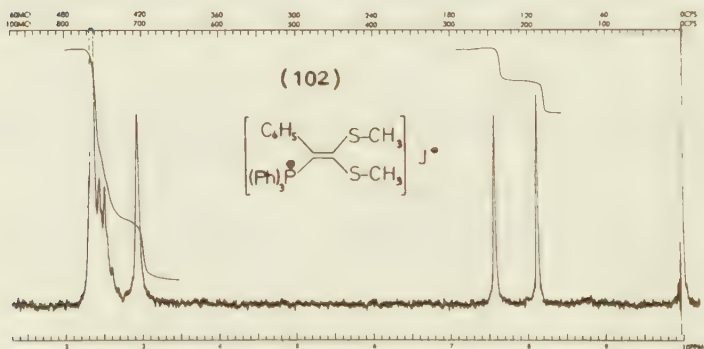


und dann die Verbindung (100) mit Methyljodid zum Phosphoniumsalz (101) alkyliert.



Auffallend an diesen Spektren ist die Stärke des long-

range-shielding Effektes, der durch den Anisotropieeffekt der drei Phenylgruppen des PPh_3 -Restes auf cis-ständige Protonen ausgeübt wird. Anhand der Spektren läßt sich schließen, daß die cis-ständigen Protonen über der Ebene der Phenylringe liegen, deshalb gegen das äußere Feld abgeschirmt werden⁵¹⁾ und aus diesem Grunde bei höherem Feld erscheinen. Dieser Effekt ist wahrscheinlich deshalb so groß, weil infolge der Anhäufung der Phenylgruppen die Entfernung zu cis-ständigen Protonen nur noch sehr gering ist und die Abschirmung dadurch sehr groß wird. Sollte diese Behauptung wirklich zutreffen, so sollte bei der Alkylierung von (98) mit Methyljodid ein Phosphoniumsalz (102) ($\text{R}^1 = \text{CH}_3$, $\text{R}^2 = \text{CH}_3$) entstehen, dessen durch die Alkylierung neu eingetretene Methylgruppe dann bei hohem Feld erscheinen müßte. Aus dem Vergleich des nachstehenden Spektrums (102) mit dem Spektrum (98) ist dies eindeutig zu erkennen.

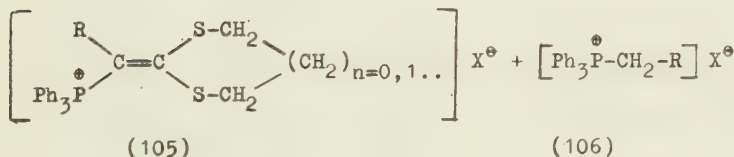
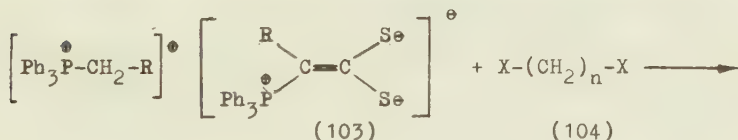


51) L. M. Jackmann, Applications of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry, p. 125 - 129 Pergamon Press, N.Y., (1959)

Diese Ergebnisse dürfen als Beweis dafür angesehen werden, daß bei der Umsetzung von Alkyl-triphenylphosphoniumsalzen der Dithiocarboxi-alkylidentriphenylphosphorane mit einem Mol Halogenverbindung der Schwefel in trans-Stellung zum Triphenylphosphoniumrest reagiert.

4.2. Durch Umsetzung der Alkyl-triphenylphosphoniumsalze von Dithiocarboxi-alkylidentriphenylphosphoranen mit ω, ω' -Dihalogenverbindungen

Die Umsetzung der Alkyl-triphenylphosphoniumsalze von Dithiocarboxi-alkylidentriphenylphosphoranen (103) in siedendem Benzol mit ω, ω' -Dihalogenverbindungen (104) führt direkt zu Alkylketen-1.3.-dithiocycloalkanmercaptopal- β -triphenylphosphoniumhalogeniden (105) und Alkyl-triphenylphosphoniumhalogeniden (106).



Nur in einem Beispiel, bei der Reaktion von (103) ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$) mit ω, ω' -Dichloräthan konnte das relativ leicht wasserlösliche Benzyl-triphenylphosphoniumchlorid vom Phosphonium-

salz (105) ($R=C_6H_5$; $n=0$) mit Wasser abgetrennt werden. In allen anderen Fällen wurde das Salzgemisch zur Umsetzung weiterverwendet. Im nächsten Kapitel wird darüber berichtet, daß sich die Verbindungen des Typs (105) und alle am Schwefel dialkylierten Phosphoniumsalze leicht zu Ketenmercaptalen verseifen lassen. Hätte dagegen eine C-Alkylierung stattgefunden, dann müßte man durch die Verseifung Derivate von Dithiolactonen erhalten. Es entstanden jedoch ausschließlich Ketenmercaptale, was eindeutig für die angegebene Struktur (105) spricht.

5. Alkalische Hydrolyse der Alkylketen-di-alkylmercaptal- β -triphenylphosphoniumhalogenide

Eine neue Synthese von Ketenmercaptalen

5.1. Beschreibung der Darstellung

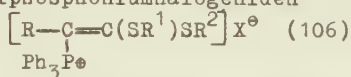
Die Alkylketen-di-alkylmercaptal- β -triphenylphosphoniumhalogenide (106) gehen bei alkalischer Hydrolyse in siedender zwanzigprozentiger Kalilauge in Ketenmercaptale (107) und Triphenylphosphinoxid über.



Die Ketenmercaptale mit einem Siedepunkt unter $110^\circ/0,05 \text{ mm}$ können direkt vom Triphenylphosphinoxid abdestilliert werden. Die höher siedenden Ketenmercaptale sind vor ihrer

Destillation vom Triphenylphosphinoxid abzutrennen. Dies geschieht mit Hilfe der Säulenchromatographie. Als Laufmittel wird Benzol verwendet, als Säulenfüllung Al_2O_3 (Aktivitätsstufe II neutral).

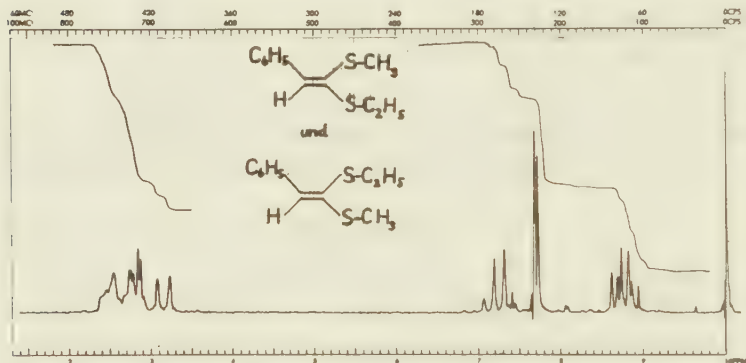
Tabelle 5 Ketenmercaptale $\text{R}-\text{CH}=\text{C}(\text{SR}^1)\text{SR}^2$ (107) durch Verseifung von Alkylketen-di-alkylmercaptaltriphenylphosphoniumhalogeniden



Nr.	Eingesetztes R	Phosphoniumsalz(106) R ¹	R ²	Ausbeute an Keten- mercaptal (107)	Kp. (mm)
1	C_6H_5	CH_3	CH_3	78 %	$106^\circ/0,05$
2	C_6H_5	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2$	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2$	87 %	Fp. 49°
3	C_6H_5	C_2H_5	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2$	90 %	$155^\circ/0,2$
4	C_6H_5	C_2H_5	CH_3	85 %	$105^\circ/0,05$
5	CH_3	C_2H_5	C_2H_5	70 %	$88^\circ/11$
6	CH_3	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2$	C_2H_5	71 %	$129^\circ/0,2$
7	CH_3	CH_3	CH_3	71 %	$65^\circ/10$
8	CH_3	CH_3	C_2H_5	86 %	$70^\circ/9$
9	H	CH_3	CH_3	24 %	$58^\circ/11$
10	H	C_2H_5	C_2H_5	45 %	$87^\circ/11$
11	$\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_2$	C_2H_5	C_2H_5	79 %	$132^\circ/0,2$
12	$\text{C}_6\text{H}_{11}-c$	C_2H_5	C_2H_5	48 %	$91^\circ/0,05$
13	$\text{C}_6\text{H}_{11}-c$	CH_3	CH_3	43 %	$171^\circ/1,0$

Aus der obigen Gleichung ist zu ersehen, daß für $\text{R}^1 + \text{R}^2$ durch Verseifung cis-trans-isomerer Phosphoniumsalze

auch die cis-trans-isomeren Ketenmercaptale entstehen sollten. Dies ist jedoch nicht der Fall. Die H^1 -NMR-Spektren zeigen eindeutig, daß bei der Verseifung Isomerisierung eintritt. Durch Verseifung des Phosphoniumsalzes (99) erhält man ein Ketenmercaptal, dessen H^1 -NMR-Spektrum nachstehend abgebildet ist. Es zeigt eindeutig, daß ein Gemisch der geometrischen Isomeren vorliegt, denn durch Verseifung des Phosphoniumsalzes (101) erhält man ein Ketenmercaptal, das das gleiche H^1 -NMR-Spektrum ergibt.



Das Mengenverhältnis im Isomerengemisch hängt augenscheinlich nicht nur von der Struktur des Ausgangsphosphoniumsalzes ab. Laugenkonzentration und vor allem Verseifungsdauer scheinen dabei hauptsächlich eine Rolle zu spielen. Nach den H^1 -NMR-Spektren schwankt das Mengenverhältnis der Isomeren im Gemisch zwischen 1:1 und 2:3. Die geometrisch-isomeren Ketenmercaptale konnten gaschromatographisch auch mit verschiedenstem Säulenmaterial nicht getrennt werden. Es trat selbst bei Zimmertemperatur Zersetzung bzw. Polymerisation in den Säulen ein.

In Kapitel II 4.2. ist darüber berichtet worden, daß sich die Alkyl-triphenylphosphoniumsalze der Dithiocarboalkoxi-alkylidentriphenylphosphorane mit ω,ω' -Dihalogenalcanen zu Alkyl-triphenylphosphoniumhalogeniden und Alkylketen-1.3.-dithiocycloalkanmercaptal- β -triphenylphosphoniumhalogeniden umsetzen. Nur in einem Falle konnte das Salzgemisch getrennt werden und das Phenylketen-1.3.-dithiocyclopentanmercaptal- β -triphenylphosphoniumchlorid isoliert werden. Durch dessen Verseifung entstand Phenylketen-1.3.-dithiocyclopentanmercaptal. In den anderen Fällen wurde das Salzgemisch verseift.

Tabelle 6 Alkylketenmercaptale $R-CH=C-S-CH_2$ (108)
 $\begin{array}{c} | \\ S-CH_2-(CH_2)_n \end{array}$

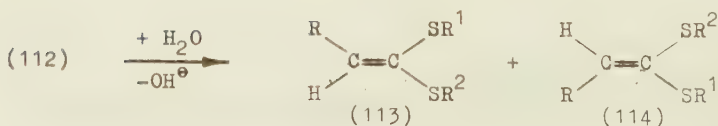
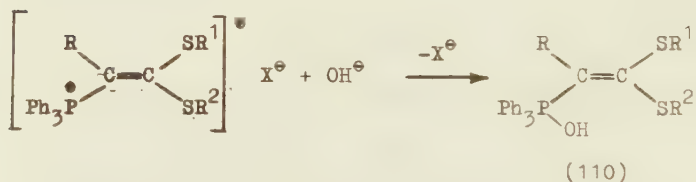
durch Verseifung von Alkylketen-1.3.-dithiocycloalkanmercaptal- β -triphenylphosphoniumhalogeniden (105) $\left[\begin{array}{c} R-C=C-S-CH_2 \\ | \quad | \\ Ph_3P^+ \quad S-CH_2-(CH_2)_n \end{array} \right] X^-$

Nr.	Eingesetztes Triphenylphosphoniumsalz (105) R	(CH ₂) _n	Ausbeute an Kettenmercaptal(108) in % d.Th.	Kp/mm
1	C ₆ H ₅	n = 0	62	156°/0,3; Fp. 45°
2	C ₆ H ₅	n = 1	86	158°/0,2
3	C ₆ H ₅	n = 2	71	150°/0,05; Fp. 39°

5.2. Reaktionsmechanismus

Für den Reaktionsmechanismus der Verseifung der Phosphoniumsalze (109) zu Kettenmercaptalen sprechen die im letz-

ten Kapitel beschriebenen Beobachtungen. An den Phosphor des Phosphoniumsalzes (109) lagert sich ein Hydroxylion zu einem Komplex mit pentakovalentem Phosphor (110). Dieser Komplex kann mit einem zweiten Hydroxylion das Anion (111) ausbilden. Dieses Anion spaltet unter Zurücklassung eines Carbanions (112) Triphenylphosphinoxid ab. An dieser Stelle tritt Isomerisierung ein, denn ein Proton kann nun von jeder Seite her das Carbanion unter Bildung der Ketenmercaptale (113) bzw. (114) angreifen.



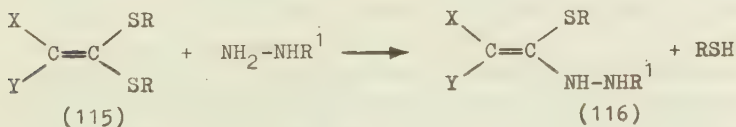
5.3. Strukturbeweise

5.3.1. Spektren

Für das Entstehen von Ketenmercaptalen sprechen die Elementaranalysen sowie die UV-Spektren, die bei den Phenylderivaten eine in Konjugation stehende Doppelbindung zeigten. Die IR-Spektren zeigen eine schwache C=C Absorption um 1575 cm^{-1} und eine ziemlich starke C-S Absorption um 750 cm^{-1} . Diese Beobachtungen stehen ganz im Einklang mit den Beobachtungen, wie sie in der Literatur beschrieben sind⁵²⁾. Besonders deutlich für die angegebene Struktur sprechen die H^1 -NMR-Spektren. Die olefinischen Protonen erscheinen im Bereich zwischen $2,9\tau$ und $4,2\tau$.

5.3.2. Umsetzung mit 2.4.-Dinitrophenylhydrazin

R. Gomper und W. Töpfel⁵³⁾ berichteten, daß Ketenmercaptale (115) mit Hydrazin auch bei Hydrazinüberschuß zunächst nur eine Alkylmercaptogruppe austauschen; es entstehen die 2-di-alkyl-1-alkylthio-1-hydrazin-äthene (116).



X = CN, COOR

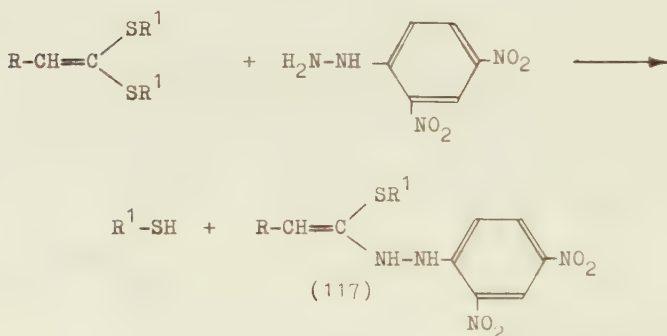
Y = CN, COOR

Bei der Umsetzung von Keten-di-alkylmercaptalen mit alko-

52) P.J.W. Schuijl, L. Brandsma u. J.F. Arens, Rec.Trav. Chim., 85, 1263 (1966)

53) R. Gomper u. W. Töpfl, Chem.Ber. 95, 2871 (1962)

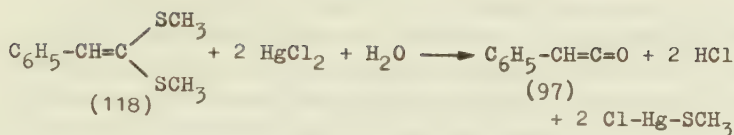
holischer, phosphorsaurer 2.4-(di-nitro-phenyl)hydrazinlösung erhielten wir ebenfalls 2-alkyl-1-alkylthio-1-(2.4-di-nitro-phenyl)hydrazin-äthene (117).



5.3.3. Umsetzung mit Quecksilber^{II}-chlorid

Als erster berichtete E. Fischer⁵⁴⁾, das Quecksilber^{II}-chlorid Glucosediäthylmercaptal in Glucose und Äthylmercaptoquecksilberchlorid spaltet. Wenn sich Aldenyl- oder Ketonmercaptale mit Quecksilber^{II}-chlorid spalten lassen, so müßte das auch mit Ketenmercaptalen gelingen. Setzt man Phenylketen-di-methylmercaptal (118) in sechs- und neunzigprozentigem Äthanol mit einem Überschuß an Quecksilber^{II}-chlorid um, so reagiert das intermediär auftretende Phenylketen (119) augenblicklich mit dem Alkohol zu Phenyllessigsäureäthylester (120).

54) E. Fischer, Chem.Ber. 27, 673 (1894)



Durch Spaltung von Methylketen-di-äthylmercaptal mit $\text{Hg}^{\text{II}}\text{Cl}_2$, Wasser konnte Propionsäure erhalten werden. Nachgewiesen wurde sie gaschromatographisch als Methyl-ester, der durch Umsetzung ihrer ätherischen Lösung mit Diazomethan erhalten wurde.

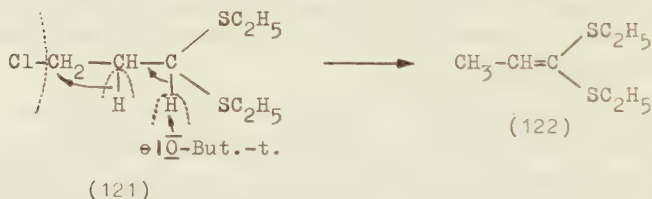
Bringt man β -phenyl-äthyl-keten-di-methylmercaptal mit HgCl_2 -Lösung zur Reaktion, so entsteht γ -phenylbuttersäure vom Schmelzpunkt $46^\circ - 48^\circ$ ⁵⁵⁾. Durch das Infrarotspektrum wurde mit Hilfe einer Vergleichssubstanz der Nachweis gesichert.

5.4. Vergleich der neuen Synthese von Ketenmercaptalen und bekannten Methoden

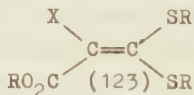
Bis vor einem Jahr gab es noch keine allgemein anwendbare Methode, um Alkylketenmercaptale darzustellen. So blieb die Herstellung einiger dieser Verbindungen mehr

55) E. L. Martin, J. Amer. Chem. Soc. 58, 1438 (1936)

oder weniger auf Zufälle beschränkt. Rothstein⁵⁶⁾ stellte Methylketen-di-äthylmercaptal (122) dar, indem er 3-chlor-1.1-di-äthylmercapto-propan (121) mit Kalium-tertiär-butylat reagieren ließ. Das zu den Schwefelatomen α -ständige Proton ist besonders leicht durch Basen zu entfernen, da sich das resultierende Carbanion durch 3d-Orbital Resonanz mit den Schwefelatomen stabilisieren kann. So postulierte Rothstein, daß das tertiärbutylat-Anion einleitend das α -ständige Proton an sich reißt. Daran schließt sich unter gleichzeitiger Abspaltung eines Chloranions eine Hydridwanderung vom β zum γ -Kohlenstoffatom. An Formel (121) sind diese Übergänge angedeutet.



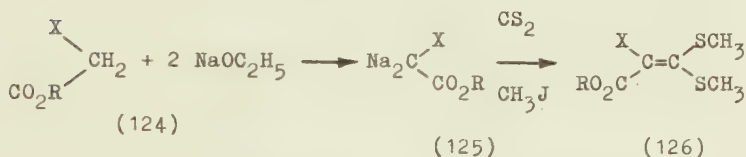
J. D. Kendal, H. D. Edwards⁵⁷⁾ fanden eine allgemeine Synthese für Ketenmercaptale der Struktur (123), wobei X nur Gruppen wie CO_2R , CN oder COR sein können.



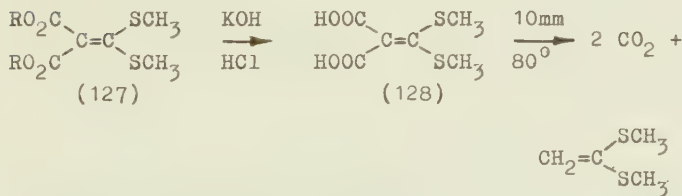
56) E. Rothstein, J.Chem.Soc. 1940, 1558

57) J. D. Kendall, H. D. Edwards Illford Ltd., Brit. 597, 446, Jan. 27, 1948
C. A. 1950, 7347 b; siehe auch R. Gomper u. W. Töpfl, Chem.Ber. 95, 2861 (1962)

Bei ihrer Darstellung kann man nur von methylenaktiven Verbindungen (124) ausgehen. Durch Umsetzung mit Natriumalkoholat entstehen die Alkyliderivate (125), die mit Schwefelkohlenstoff und Alkylhalogeniden zu den Ketenmercaptalen (126) reagieren.



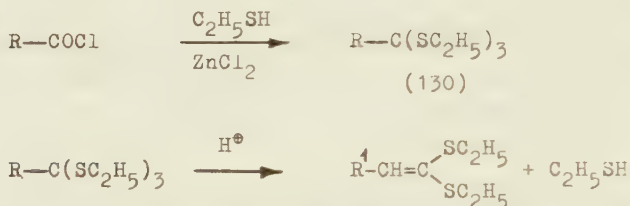
Das für X = CO₂R erhaltene Ketenmercaptal (127) konnte durch Verseifung mit Kalilauge und anschließendes Ansäuern in die entsprechende Dicarbonsäure (128) übergeführt werden. Ihre Vakuumdestillation ergab neben Kohlendioxid Keten-di-methylmercaptal (129).



L. C. Rinzema, J. Stoffelsma und J. F. Arens⁵⁸⁾ beschrieben eine recht brauchbare Methode zur Darstellung von Alkylketen-diäthylmercaptalen. Durch Umsetzung von Säure-

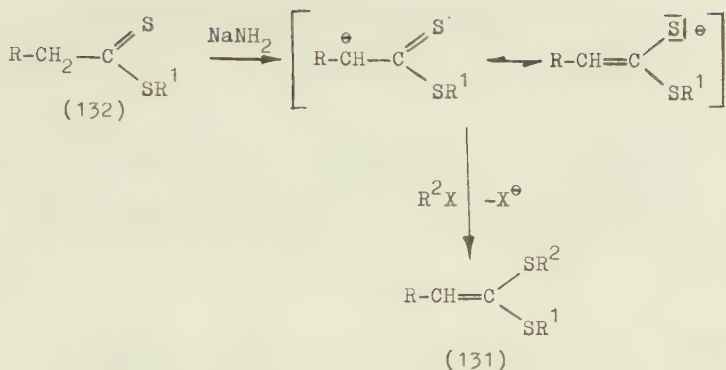
58) L. C. Rinzema, J. Stoffelsma u. J. F. Arens, Rec. Trav.Chim. 78, 354 (1959)

chloriden mit Äthylmercaptan unter Verwendung von Zinkchlorid als Katalysator entstehen Orthothiocarbonsäure-äthylester (130). Diese Verbindungen verlieren bei Anwesenheit einer Spur Säure bei ihrer Destillation leicht ein Mol Äthylmercaptan. Es entstehen auf diese Art Alkylketen-diäthylmercaptale.



Nach dieser Methode können nur Alkylketen-diäthylmercaptale dargestellt werden, da Mercaptane mit höherer Kohlenstoffzahl nicht in die Orthothioester überführt werden können.

Alle diese Methoden sind nur für spezielle Beispiele zur Darstellung von Alkylketenmercaptalen anwendbar. Zu dem Zeitpunkt, als wir unsere Versuche zur Darstellung von Ketenmercaptalen praktisch abgeschlossen hatten, berichteten P. J. W. Schuijl, L. Brandsma und J. F. Arens⁵²⁾ über eine allgemein anwendbare Methode zur Darstellung von Ketenmercaptalen. Sie erhielten Ketenmercaptale (131) in guten Ausbeuten durch Reaktion von Dithioestern (132) mit Natriumamid in flüssigem Ammoniak und nachfolgender Alkylierung mit Alkylhalogeniden.



Die physikalischen Daten der auf diesem Wege dargestellten Ketenmercaptale stimmen genau mit den in dieser Arbeit synthetisierten überein.

Welche der beiden Methoden als die bessere angesehen werden kann, soll hier nicht entschieden werden. Ohne Zweifel ist die Methode, die in unserer Arbeit entwickelt worden ist, präparativ leicht durchführbar und der Aufwand an Material und Geräten ist denkbar gering.

III. Umsetzung stark basischer disubstituierter Triphenylphosphinalkylene mit Schwefelkohlenstoff

1. Darstellung und Eigenschaften der α -triphenylphosphonium-dithiocarbonsäure-betaine

Während bei monosubstituierten Triphenylphosphinalkylene zwei Mol Ylid höchstens mit einem Mol Schwefelkohlenstoff umgesetzt werden können, reagieren die disubstituierten Triphenylphosphinalkylene (133) in benzolischer, salzfreier Lösung im Molverhältnis 1:1. Die rot

bis rotbraunen α -triphenylphosphonium-dithiocarbon-
säure-betaine (134) fallen bei ihrer Darstellung aus
der benzolischen Lösung aus.

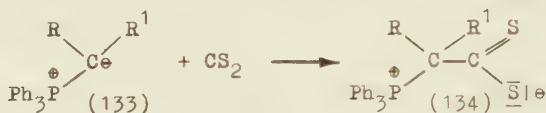


Tabelle 7 α -triphenylphosphonium-dithiocarbonsäure-
betaine $\text{R}(\text{R}^1)\text{C}-\text{C}=\text{S}$ (134) aus Triphenyl-
phosphinalkylenen (133) und Schwefelkohlen-
stoff

Nr.	Eingesetztes Ylid	Ausbeute an Be- tain (134) in % d. Th.	Fp.
1	Triphenylphosphin- isopropyliden	91	124°
2	Triphenylphosphin- cyclohexyliden	88	72°

Triphenylphosphinisopropyliden reagiert bei Zimmertempe-
ratur mit Schwefelkohlenstoff mit fast quantitativer
Ausbeute. Beim Triphenylphosphincyclohexyliden betrug die
Ausbeute der Umsetzung dagegen nur 59 %. Läßt man jedoch
die Reaktion bei 0° vor sich gehen, dann verläuft sie
mit der oben angegebenen hohen Ausbeute. Diese zuletzt ge-
nannte Verbindung ist nur bei einer Temperatur von 0° ei-
nigermäßen haltbar.

4. Umsetzung der α -triphenylphosphonium-dithiocarbon-
säure-betaine mit Alkylhalogeniden

Darstellung von Dithiocarbonsäureester - α -triphenyl-
phosphonium-halogeniden

Durch Alkylierung mit Alkylhalogeniden gehen die α -tri-
phenylphosphonium-dithiocarbonsäure-betaine (135) glatt
in die leuchtend hellroten bis orange-farbenen Dithio-
carbonsäureester- α -triphenylphosphonium-halogenide (136)
über.

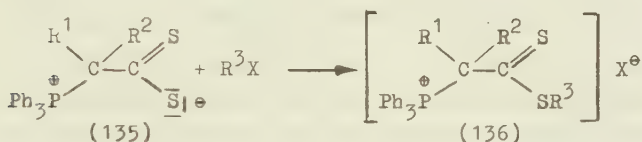
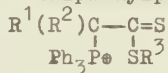


Tabelle 8 Dithiocarbonsäureester- α -triphenylphospho-
nium-halogenide (136)



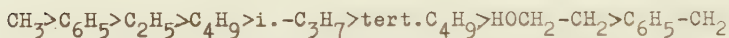
aus α -triphenylphosphonium-dithiocarbon-
säure-betainen (135) und Alkyl-halogeniden
 R^3X

Nr.	Eingesetztes α -triphe- nylphosphonium-dithio- carbonsäure-betain (135)	Eingesetztes Al- kylhalogenid	Ausbeu- te an (136)	Fp.
1	α -triphenylphosphoni- um-dithioisobuttersäu- re-betain	CH_3J	94 %	131°
2	α -triphenylphosphoni- um-dithioisobuttersäu- re-betain	$\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$	96 %	123°
3	α -triphenylphosphoni- um-dithiocyclohexansäu- re-betain	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{Cl}$	71 %	137°

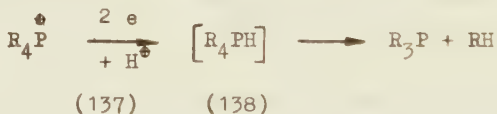
3. Elektrolyse der Dithiocarbonsäureester- α -triphenylphosphonium-halogenide

Eine neue Methode zur Darstellung von Dithiocarbonsäureestern

Nach L. Horner und A. Mentrup⁵⁹⁾ lassen sich quartäre Phosphoniumsalze an der Quecksilberkathode zu tertiärem Phosphin abbauen. Für die an den Phosphor gebundenen Liganden gilt dabei folgende Reihe abnehmender Bindungsstärke:



Als Arbeitshypothese nehmen sie an, daß das Phosphonium-ion (137) in einem Schritt zwei Elektronen aufnimmt und über eine labile, pentakovalente Phosphorverbindung (138) der als Kation beständigste Ligand abgespalten wird.



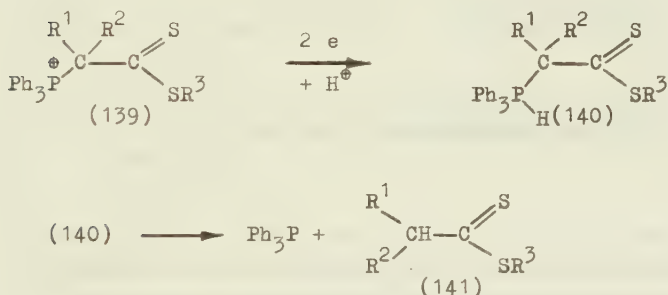
Nach Horner wurden bei der Elektrolyse fast immer Chloride und Bromide eingesetzt, da sich die geringe Löslichkeit der meisten Jodide bei der Elektrolyse nachteilig auswirkt. Die günstigste Elektrolysetemperatur liegt bei 70° - 90°.

Elektrolysiert man die von uns dargestellten Dithiocarbonsäureester- α -triphenylphosphonium-halogenide, dann

59) L. Horner u. A. Mentrup, Lieb. Ann. Chem. 646, 65 (1961)

müßte der Reaktionsvorgang bei Anwendung der obigen Gleichung folgendermaßen verlaufen:

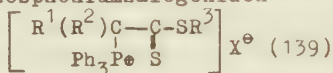
Das Halogenanion wandert zur Kohleanode, die durch ein Diaphragma vom übrigen Elektrolyseraum abgetrennt ist, und wird dort entladen. Das Phosphoniumkation (139) nimmt zwei Elektronen auf. Intermediär entsteht dann eine Verbindung mit fünfbindigem Phosphor (140). Der als Kation beständigste Ligand wird abgespalten. So entstehen Dithiocarbonsäureester (141) und Triphenylphosphin.

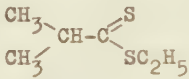
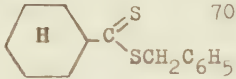


Wegen der Einfachheit der Darstellung der Jodide versuchten wir das Dithioisobuttersäureäthylester- α -triphenylphosphonium-jodid zu elektrolysieren. Da seine Löslichkeit in Wasser recht gering war, lösten wir es in möglichst wenig Methanol und gaben bei 65° Wasser dazu, so daß gerade noch kein Salz ausfiel. Die Elektrolyse verlief recht gut und die hohen Ausbeuten des gebildeten Dithioesters sprechen für den reibungslosen Ablauf. Die Spannung bei der Elektrolyse betrug 24 Volt, die Stromstärke 2 Ampère maximal.

Tabelle 9 Dithiocarbonsäureester $R^1(R^2)CH-C(=S)SR^3$ durch

Elektrolyse von Dithiocarbonsäureester- α -
triphenylphosphoniumhalogeniden



Nr.	Eingesetztes Dithio- carbonsäureester- α - triphenylphosphonium- halogenid (139)	Erhaltener Di- thiocarbonsäure- reester (141)	Aus- beute in % d. Th.	Kp.
1	Dithioisobuttersäureäthylester- α -triphenyl-phosphonium-jodid		74	68°/12 mm
2	Dithiocyclohexancarbonsäurebenzylester- α -triphenylphosphonium-chlorid		70	152°/0,1 mm

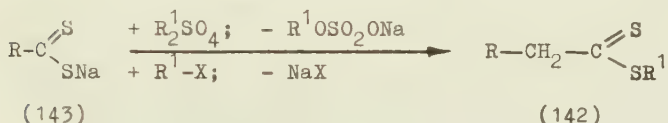
Die dargestellten Carbonsäuredithioester sind schöne rotgelbe Öle von erträglichem, charakteristischem Geruch. Die Infrarot-Absorptionsspektren zeigen in Übereinstimmung mit der Literatur ⁶⁰⁾⁶¹⁾ eine deutliche C=S Streckschwingung bei 1207 cm^{-1} für den Dithioisobuttersäureäthylester und bei 1181 cm^{-1} für den Cyclohexandithiocarbonsäurebenzylester.

60) C. S. Marvel, P. de Raditzky u. J.J. Brader, J.Amer. Chem.Soc. 77, 5997 (1955)

61) L. J. Bellamy u. P. E. Royash, J.Chem.Soc. 1960 2218

3.1. Bisher bekannte Methoden und Vergleich mit der neuen Methode

Als das älteste Verfahren zur Darstellung von Dithiocarbonsäureestern (142) darf die Alkylierung der Na-Salze von Dithiocarbonsäuren (143) mit Dimethylsulfat⁶²⁾ Diäthylsulfat⁶³⁾ bzw. Alkylhalogeniden⁶⁴⁾ betrachtet werden.



Die Ausbeuten an Dithioestern bei diesen Methoden überschreiten nur in wenigen Fällen 50 % und liegen zum Teil erheblich darunter.

Eine weitere Methode zur Darstellung von Dithioestern nach Sakurada⁶⁵⁾ liefert wesentlich bessere Ausbeuten an Dithioestern, wenn man nach der verbesserten Vorschrift von C. S. Marvel, P. de Raditzky und J. J. Brader verfährt. Durch fünfstündiges Einleiten von Chlorwasserstoff in die Lösung eines Nitrils und Mercaptans in absolutem Benzol erhielten sie die Imidsäurethiolesterhydrochloride (143).



62) J. Houben u. H. Pohl, Ber.dtsch.chem.Ges. 39, 3224 (1906)
J. Houben u. K.M.L. Schultze, ebenda 43, 2482 (1910)

63) J. Houben u. K.M.L. Schultze, ebenda 44, 3226 (1911)

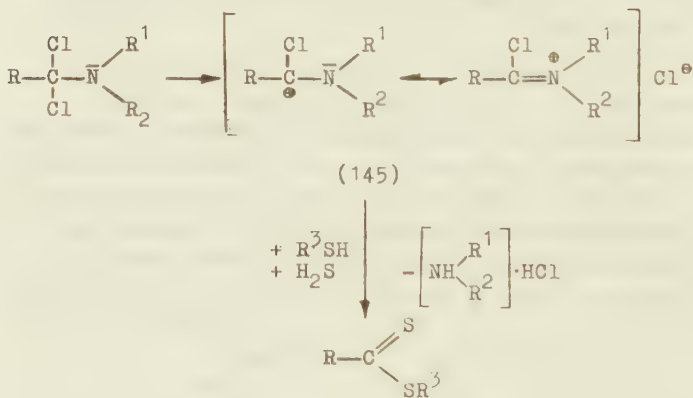
64) H. Wood u. R.W. Bost, J.Amer.Chem.Soc. 59, 1011 (1937)

65) Y. Sakurada, Mem.Coll. Sci., Kyoto, 10, 79, (1926)

Die Umwandlung in die Dithioester erfolgt durch sechs-
stündiges Einleiten von H_2S in eine Suspension der
Imidsäurethiolester-hydrochloride (144).



Das Verfahren, das in der BASF zur Darstellung von Dithio-
estern entwickelt wurde⁶⁷⁾, ist der vorher beschriebe-
nen Methode nahe verwandt. Dabei werden Dithioester durch
Behandeln von N,N-disubstituierten-amid-dichloriden (145)
mit Alkylmercaptan und H_2S hergestellt.

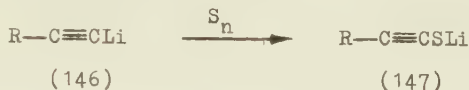


Über die neueste Methode zur Darstellung von Dithioestern
berichteten P. J. W. Schuijl, L. Brandsma und J. F. Arens⁶⁸⁾.

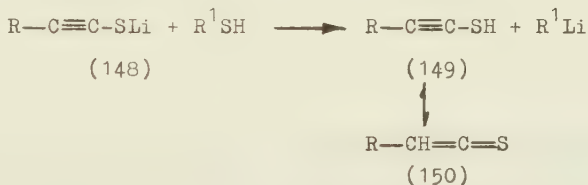
67) H. Weidinger u. H. Ellingsfeld BASF Patentanmeldung
Brit. Pat. 976057, 25. Nov. 1964; C. A. 62, 7697 e

68) P. J. W. Schuijl, L. Brandsma u. J. F. Arens Rec.
Trav. Chim. 85, 889 (1966)

Alkalisalze von Alkinen(146) reagieren in flüssigem Ammoniak mit Schwefel zu Alkinmercaptiden⁶⁹⁾ (147).



Die Salze (147) können als Derivate von Alkinmercaptanen (149) angesehen werden. Thioketene können als eine tautomere Form der Alkinmercaptane betrachtet werden. Durch Umsetzung der Lithium-alkinmercaptide (148) mit Alkylmercaptanen müßten die Thioketone in folgendem Gleichgewicht zu erwarten sein:



Die Thioketene (150) reagieren dann mit einem zweiten Mol Mercaptan zu Dithioestern. Die Bildung von Dithioestern wurde als Beweis für das intermediäre Auftreten von Thioketonen betrachtet.



69) L. Brandsma, H. E. Wijers u. J. F. Arens, Rec.Trav. Chim. 81, 583 (1962)

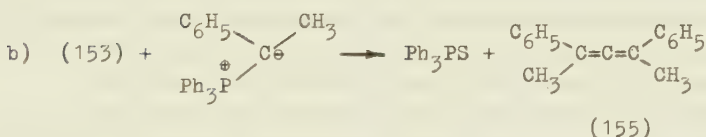
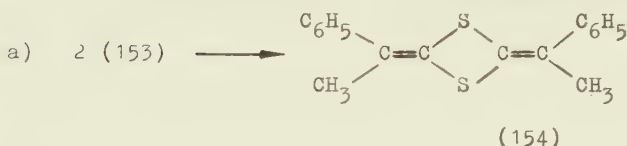
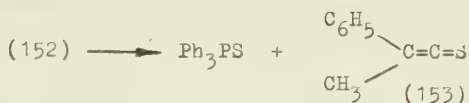
Die Ausbeuten an Dithioestern bei diesem Verfahren lagen durchwegs unter 50 %. Bei den Methylestern jedoch, die bei der Darstellung aus dem reaktionsfähigeren Methylmercaptan gebildet wurden, waren sie höher als bei den Äthylestern. Daraus ist zu ersehen, daß diese Methode auf die Methyl- bzw. Äthylester von Dithiocarbonsäuren beschränkt bleiben wird.

Leider ist nicht bei allen hier beschriebenen Verfahren die Ausbeute angegeben, um einen Vergleich anstellen zu können. Unsere neue Methode mit ihren sehr guten Ausbeuten an Dithioestern darf auf jeden Fall als eine wertvolle Ergänzung der bisherigen Methoden angesehen werden.

4. Diskussion und Ausblick

Die Arbeiten mit den neuen Verbindungen, die durch Umsetzung von Triphenylphosphinalkylenen mit Schwefelkohlenstoff entstanden sind, sind noch nicht abgeschlossen. Hier sollen nur kurz einige Möglichkeiten an Reaktionen zusammengefaßt werden, die man noch erwarten kann.

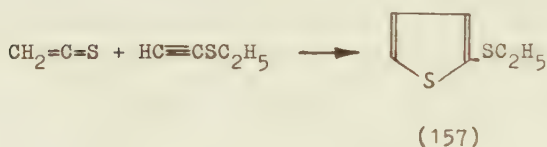
Bei der Umsetzung von Triphenylphosphin- α -methylbenzyliden (151) mit Schwefelkohlenstoff erfolgte bei -20° zwar eine Reaktion, es fiel aber nicht das erwartete Betain (152) aus. Nach dem Abziehen des Benzols blieb ein rotes Öl zurück, aus dem Triphenylphosphinsulfid auskristallisierte. Es kann angenommen werden, daß bei dieser Reaktion zwar primär das Betain (152) entsteht, das aber augenblicklich in Triphenylphosphinsulfid und das Thioketen (153) zerfällt, das dann a) sofort zum Desaurin (154) dimerisiert, oder b) mit einem zweiten Mol Ylid in einer Wittig-Reaktion zum Allen (155) reagiert.



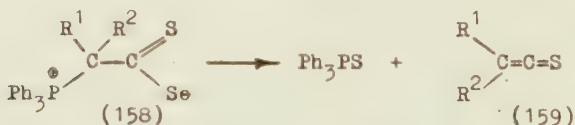
Ob ein Thioketen in monomerer oder dimerer Form (als Desaurin) vorliegt, werden erst spätere Untersuchungen zeigen. Bisher wurden Thioketene nur in einem U.S. Patent⁷⁰⁾ erwähnt, wonach sie bei der Pyrrolyse von 1-alkinyl-thioäthern bei 500° gebildet werden. Sie werden als extrem instabile Substanzen beschrieben, die sich schnell polymerisieren. Eindeutig nachgewiesen werden konnten sie je-

70) E. G. Howard, C. A. 57, 13617 f (1962)

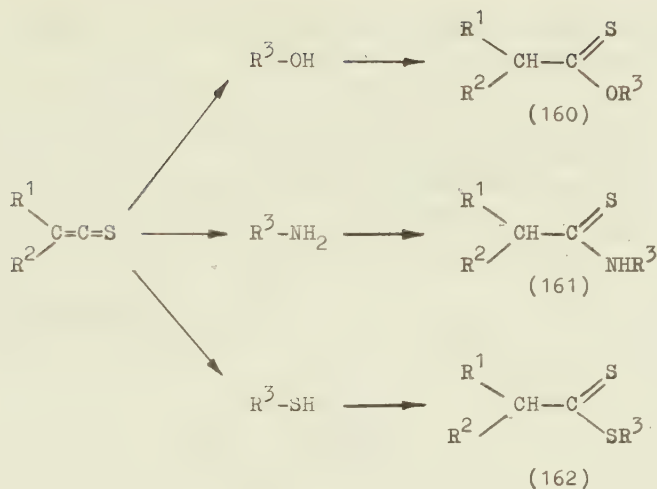
doch nicht. Weitere Beobachtungen über Thioketene machten H. J. Boonstra und J. F. Arens⁷¹⁾, die Äthylthioäthin (156) 24 Stunden auf 100° erhitzen. Unter Äthylenentwicklung entstand 2-Äthylthio-thiophen (157). Als Zwischenprodukt soll Thioketen auftreten.



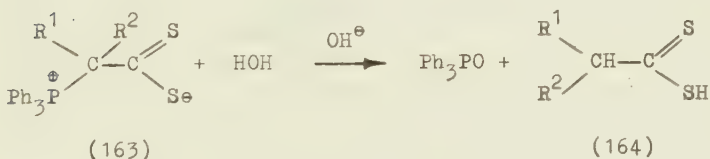
Sollten bei den in dieser Arbeit dargestellten Betainen (158) beim Erhitzen intermediär ebenfalls Thioketene auftreten, dann müßten die Thioketene (159) in situ von einem passenden Protonendonator abgefangen werden können. So ließen sich, um nur einige Beispiele zu nennen, durch Erhitzen der Thioketene mit Alkoholen Thiocarbonsäureester (160), mit Amiden Thioamide (161) oder mit Mercaptanen Dithiocarbonsäureester (162) darstellen.



71) H. J. Boonstra u. J. F. Arens, Rec.Trav.Chim. 79, 866 (1960)

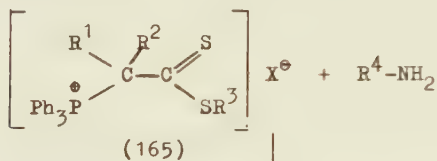


Die größte Wahrscheinlichkeit für einen Erfolg verspricht die Verseifung der Betaine (163) zu Dithiocarbonsäuren (164).

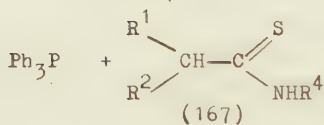
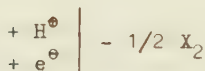
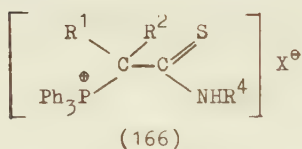


Schließlich sollten sich durch einfaches Erhitzen der Dithiocarbonsäureester- α -triphenylphosphonium-halogenide (165) mit Aminen unter Entwicklung von Alkylmercaptan, α -triphenylphosphonium-carbonsäurethioamid-

halogenide (166) bilden. Durch Elektrolyse ließen sich dann daraus Thioamide (167) gewinnen.



$-\text{R}^3\text{SH}$



An dieser Stelle möchte ich allen meinen Dank abstat-
ten, die mir bei der Ausführung dieser Arbeit behilflich
waren. Es sind dies: Herr Dr. Geibel, Frau Nuding und
Fräulein Schmidt, die die NMR- und IR-Spektren aufnah-
men, sowie Frau Brotanek und Herr Zankel, die die
C,H-Analysen ausführten.

D. Experimentelles

I. Allgemeines zur Arbeitsmethodik in der Chemie der Phosphinalkylene

1. Darstellung von Phosphoniumsalzen

Durch Umsetzung von Triphenylphosphin mit Alkylhalogeniden lassen sich die quartären Phosphoniumsalze darstellen. Dabei sind folgende Variationen ihrer Darstellung möglich:

- a) Durch Umsetzung ohne Lösungsmittel⁷²⁾⁷³⁾
- b) Umsetzung in Gegenwart eines Lösungsmittels⁷²⁾⁷⁴⁾⁷⁵⁾
- c) Durch Umsetzung von Hydroxylverbindungen mit Triphenylphosphinhalogenwasserstoff⁷⁶⁾
- d) Durch Reaktion von Triphenylphosphin mit Olefinen in Gegenwart von Halogenwasserstoff⁷⁷⁾

2. Darstellung der Triphenylphosphinalkylene

Die Ylidlösungen wurden in allen Fällen nach der von G. Wittig⁷²⁾ angegebenen Natriumamidmethode dargestellt.

Alle Reaktionen wurden im Schlenkrohr unter Stickstoff ausgeführt. Im einzelnen wird folgendermaßen verfahren: Man überführt in 150-180 ml flüssigem Ammoniak 1,8 g (70 mMol) Natrium, in Gegenwart von wenig Eisen^{III}-nitrat,

72) G. Wittig, H. Eggers u. P. Duffner, Lieb. Ann. Chem. 619, 10 (1958)

73) A. Michaelis u. H. v. Soden, Lieb. Ann. Chem. 229, 295 (1885)

74) R. Mechoulam u. F. Sondheimer, J. Amer. Chem. Soc. 80, 4386 (1957)

75) A. Mondon, Lieb. Ann. Chem. 603, 115 (1957)

76) W. Sarnecki u. H. Pommer, DBP 1046046

77) H. Hofmann, Chem. Ber. 941, 331 (1961)

in Natriumamid. Zu dieser Suspension gibt man unter Rühren 60 mmol fein zerriebenes Phosphoniumsalz und dampft dann das Ammoniak über ein Quecksilberventil ab. Die Phosphoniumsalze wurden in allen Fällen vor der Umsetzung jeweils zwei Stunden bei 100° über P_2O_5 im Hochvakuum getrocknet. Nach dem Abdampfen des Ammoniaks können die Ylide mit Benzol ausgekocht werden. Anschließend wird durch eine G3-Glasfritte filtriert und die benzolische Lösung des jeweiligen Ylids für die folgenden Versuche verwendet.

II. Beschreibung der Versuche

1. Allgemeine Arbeitsweise zur Darstellung der Alkyl-triphenylphosphoniumsalze der Dithiocarboxi-alkylidentriphenylphosphorane

Den für die Umsetzungen verwendeten Schwefelkohlenstoff trocknet man einige Stunden mit P_2O_5 , filtriert ab und destilliert ihn vorsichtig über P_2O_5 .

Die Ylidlösungen werden wie unter I.2. angegeben hergestellt. Aus einem Umlauftropftrichter läßt man langsam unter starkem Rühren mit einem Magnetrührer die äquivalente Menge Schwefelkohlenstoff, gelöst in der etwa 30-fachen Menge Äther, dazu tropfen. Es fällt nach kurzer Zeit ein leuchtend gelber, feinkristalliner Niederschlag aus. Nachdem man den gesamten Schwefelkohlenstoff hat zutropfen lassen, ist kein Stickstoffschutz mehr nötig. Der Niederschlag wird abfiltriert, und je zweimal mit absolutem Benzol und Äther nachgewaschen. Anschließend trocknet man im Hochvakuum über P_2O_5 bei 35°C. Die Alkyl-triphenylphosphoniumsalze der Dithiocarboxi-alkylidentriphenylphosphorane fallen bei ihrer Darstellung fast analysenrein an. Sie sind in den meisten Lösungsmitteln weitgehend unlöslich, einige lassen sich jedoch aus Acetonitril umkristallisieren.

1.1. Spezielle Angaben

1.1.1. Benzyl-triphenylphosphoniumsalz des Dithiocarboxi- benzylidentriphenylphosphorans

Eingesetzt 20 g (51,5 mMol) Benzyl-triphenylphosphonium-
chlorid⁷⁸⁾ und 1,95 g (25,7 mMol) CS₂.

Ausbeute: 19,2 g = 95 % d. Th.

Fp.: 133° - 135° Zers. (Acetonitril)

Analyse: C₅₁H₄₂S₂P₂ (780,93) Ber. C 78,43 H 5,43
S 9,74

Gef. C 77,96 H 5,62
S 9,74

1.1.2. Äthyl-triphenylphosphoniumsalz des Dithiocarboxi- äthylidentriphenylphosphorans

Eingesetzt 25 g (68 mMol) Äthyl-triphenylphosphoniumbro-
mid⁷⁹⁾ und 2,6 g CS₂.

Ausbeute: 21 g = 94 % d. Th.

Fp.: 145° Zers. (Acetonitril)

Analyse: C₄₁H₃₈P₂S₂ (656,79) Ber. C 74,97 H 5,83

Gef. C 75,18 H 5,74

1.1.3. Methyl-triphenylphosphoniumsalz des Dithiocarboxi- methylidentriphenylphosphorans

Eingesetzt 30,5 g (68 mMol) Methyl-triphenylphosphonium-
bromid⁸⁰⁾ und 3,2 g CS₂.

Ausbeute: 26 g = 96 % d. Th.

Fp.: 200° Zers.

Analyse: C₃₉H₃₄P₂S₂ (625,78) Ber. C 74,82 H 5,46

Gef. C 73,96 H 5,66

78) G. Wittig u. H. Haag, Chem.Ber. 88, 1654 (1955)

79) G. Wittig u. D. Wittenberg, Lieb. Ann. Chem. 606, 1
(1957)

80) G. Wittig u. U. Schöllkopf, Chem.Ber. 87, 1318 (1954)

1.1.4. γ -Phenylpropyl-triphenylphosphoniumsalz des Dithiocarboxi- α -phenylpropyliden-triphenylphosphorans

Eingesetzt 23 g (50 mMol) γ -Phenylpropyl-triphenylphosphoniumbromid⁸¹⁾ und 1,9 g CS₂.

Ausbeute: 18 g = 85 % d. Th.

Fp: 155° - 157° Zers. (Aceton/Äther)

Analyse: C₅₅H₅₀P₂S₂ (837,49)

Ber. C 78,89 H 6,02

Gef. C 78,21 H 5,99

1.1.5. Hexahydrobenzyl-triphenylphosphoniumsalz des Dithiocarboxi-cyclohexylidentriphenylphosphorans

Eingesetzt 26 g (59 mMol) Hexahydrobenzyl-triphenylphosphoniumbromid⁸²⁾ und 2,25 g CS₂.

Ausbeute: 18,8 g = 81 % d. Th.

Fp.: 125° - 127° (Acetonitril)

Analyse: C₅₁H₅₄P₂S₂ (793,02)

Ber. C 77,15 H 6,86

Gef. C 76,59 H 7,09

2. Allgemeine Arbeitsweise zur Darstellung der Dithiocarboalkoxi-alkylidentriphenylphosphorane

Die Alkyl-triphenylphosphoniumsalze der Dithiocarboxi-alkylidentriphenylphosphorane werden in der 20 - 30-fachen Gewichtsmenge Benzol aufgeschlämmt. Bei etwa 50° läßt man dann aus einem Tropftrichter die äquivalente Menge Alkylhalogenid oder α -Halogenketon als Lösung in der 20-fachen Menge Benzol unter kräftigem Rühren zutropfen. Die entstehenden Dithiocarboalkoxi-alkylidentriphenylphosphorane lösen sich mit gelber Farbe im Benzol. Die farblosen Alkyl-triphenylphosphoniumsalze fallen aus der

81) H. Hartung, Diss. T.H. München 1964

82) G. S. Hiers u. R. Adams, J.Amer.Chem.Soc. 48, 2389 (1920)

Lösung aus. Nach Beendigung des Zutropfens fährt man noch eine halbe Stunde mit dem Rühren bei dieser Temperatur fort. Anschließend wird die noch warme benzolische Lösung vom Alkyl-triphenylphosphoniumsalz abfiltriert. Der Niederschlag wird noch zweimal mit Benzol nachgewaschen. Nach dem Abziehen des Benzols am Rotationsverdampfer fallen die Dithiocarboalkoxi-alkylidentriphenylphosphorane fast analysenrein an. Sollten sie ölig anfallen, so werden sie durch Kühlen des Kolbens in Eiswasser und Reiben mit dem Glasstab rasch kristallin. Durch Umkristallisieren aus Essigester können sie noch weiter gereinigt werden. Eine Ausnahme bilden die Dithiocarboacylmethoxi-alkylidentriphenylphosphorane, die in Essigester fast unlöslich sind und sich besser aus Acetonitril umkristallisieren lassen. Sämtliche H^1 -NMR-Spektren wurden im $CDCl_3$ gemessen.

2.1. Spezielle Angaben

2.1.1. Dithiocarbomethoxi-benzylidentriphenylphosphoran

Eingesetzt 8 g (10,26 mMol) Benzyl-triphenylphosphoniumsalz des Dithiocarboxi-benzylidentriphenylphosphorans und 1,45 g (10,26 mMol) CH_3J .

Ausbeute: 5,5 g = 93 % d. Th.

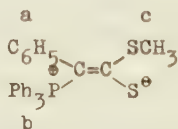
Fp.: 243° - 245°

Analyse: $C_{27}H_{23}PS_2$ (442,56)

Ber. C 73,37 H 5,24

Gef. C 73,43 H 5,10

H^1 -NMR-Spektrum:



$$\tau^a = 2,82; \quad \tau^b = 2,3; \quad \tau^c = 7,48.$$

Bei der Reaktion entstand außerdem Benzyl-triphenylphosphoniumjodid.

Ausbeute: 4,6 g = 94 % d. Th.

Fp.: 256° - 258° (CH₂Cl₂/E.ester) Lit.: 253° 83) 84)

Analyse: C₂₅H₂₂PJ (480,32) Ber. C 62,51 H 4,61

Gef. C 62,53 H 4,38

Die Verseifung ergab Triphenylphosphinoxid vom Fp. 153° - 155°.

2.1.2. Dithiocarbobenzoxy-benzylidentriphenylphosphoran

Eingesetzt 8 g (10,26 mMol) Benzyl-triphenylphosphoniumsalz des Dithiocarboxi-benzylidentriphenylphosphorans und 1,3 g (10,26 mMol) Benzylchlorid

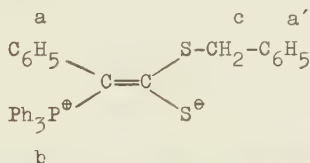
Ausbeute: 5 g = 94 % d. Th.

Fp.: 215° - 217°

Analyse: C₃₃H₂₇S₂P (518,66) Ber. C 76,41 H 5,28

Gef. C 76,43 H 5,38

H¹-NMR-Spektrum:



$$\tau^{a,a'} = 2,94; \quad \tau^c = 5,55$$

$$\tau^b = 2,43$$

Bei der Reaktion entstand außerdem Benzyl-triphenylphosphoniumchlorid.

83) A. Michaelis u. H. v. Soden, Lieb. Ann. Chem. 229, 295 (1885)

84) G. Wittig u. U. Schöllkopf, Chem. Ber. 87, 1318 (1954)

Ausbeute: 3,8 g = 95 % d. Th.

Fp.: 313° - 315° (CH₂Cl₂/E.ester)

Lit!.: 287° - 288° 83)

Die Verseifung ergab Triphenylphosphinoxid Fp. 152° - 154°.

2.1.3. Dithiocarboäthoxi-benzylidentriphenylphosphoran

Eingesetzt 5 g (6,4 mMol) Benzyl-triphenylphosphoniumsalz des Dithiocarboxi-benzyliden-triphenylphosphorans und 0,91 g (6,4 mMol) C₂H₅J.

Ausbeute: 2,7, g = 92 % d. Th.

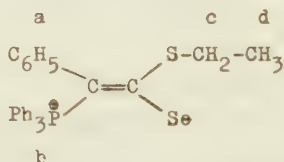
Fp.: 232° - 234°C

Analyse: C₂₈H₂₅S₂P (456,58)

Ber. C 73,65 H 5,52

Gef. C 73,65 H 5,52

H¹-NMR-Spektrum:



$$\tau^a = 2,96; \tau^b = 2,42; \tau^c = 6,87; \tau^d = 8,84$$

Bei der Reaktion entstand außerdem quantitativ Benzyl-triphenylphosphoniumjodid. Ein Vergleichs- IR-Spektrum lieferte den Beweis für das Vorliegen dieser Verbindung.

2.1.4. Dithiocarboäthoxi-methylidentriphenylphosphoran

Eingesetzt 12 g (19,2 mMol) Methyl-triphenylphosphoniumsalz des Dithiocarboxi-benzylidentriphenylphosphorans und 3 g (19,2 mMol) C₂H₅J.

Ausbeute: 6,8 g = 93 % d. Th.

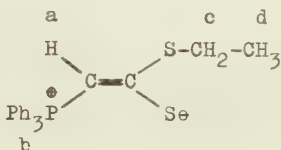
Fp.: 172° - 174°

Analyse: C₂₂H₂₁S₂P (380,50)

Ber. C 69,49 H 5,57

Gef. C 70,06 H 5,82

H¹-NMR-Spektrum:



$$\tau^a = 4,80 \text{ (} J = 48 \text{ Hz)}; \tau^b = 2,20;$$

$$\tau^c = 6,79; \tau^d = 8,62.$$

Bei der Reaktion entstand außerdem Methyl-triphenylphosphoniumjodid.

Ausbeute: 8,3 g = 98 % d. Th.

Fp.: 186° - 188°

Lit.: 187° - 189°⁸⁵⁾

Durch alkalische Hydrolyse entstand Diphenylmethyl-phosphinoxid.

Fp.: 110°

Lit.: 108° - 110°⁷⁸⁾⁸⁶⁾

2.1.5. Dithiocarbomethoxi-methylidentriphenylphosphoran

Eingesetzt 12 g (19,2 mMol) Methyl-triphenylphosphonium-salz des Dithiocarboxi-methylidentriphenylphosphorans und 2,73 g (19,2 mMol) CH₃J.

85) H. Hoffman, R. Grünwald u. L. Horner Chem.Ber. 93, 861 (1960)

86) DAS 1044813 (1957), Farb. Höchst, Erf.L.Horner, H. Hoffmann u. G. Wippel C. 1959, 12057

Ausbeute: 6,3 g = 90 % d. Th.

Fp.: 178° - 180°

Analyse: $C_{21}H_{19}S_2P$ (366,46)

Ber. C 68,82 H 5,23

Gef. C 69,13 H 5,19

Bei der Reaktion entstand außerdem Methyl-triphenylphosphoniumjodid quantitativer Ausbeute. Sein Nachweis wurde durch ein IR-Spektrum und Vergleich mit der bekannten Substanz gesichert.

2.1.6. Dithiocarbomethoxi-äthylidentriphenylphosphoran

Eingesetzt: 16 g (24,3 mMol) Äthyl-triphenylphosphoniumsalz des Dithiocarboxi-äthylidentriphenylphosphorans und 24,3 mMol CH_3J .

Ausbeute: 8,5 g = 94 % d. Th.

Fp.: 219° - 221°

Analyse: $C_{22}H_{21}S_2P$ (380,50)

Ber. C 69,44 H 5,57

Gef. C 69,52 H 6,01

Bei der Reaktion entstand außerdem Äthyl-triphenylphosphoniumjodid.

Ausbeute: 9,6 g = 94 % d. Th.

Fp.: 171° - 173° (CH_2Cl_2 /E.ester)

Lit.: 169° - 171° 83)84)

Die alkalische Hydrolyse ergab Äthyl-diphenylphosphinoxid vom Fp. 121°.

Lit.: 120° - 122° 83).

2.1.7. Dithiocarboäthoxi-äthylidentriphenylphosphoran

Eingesetzt: 32 g (48,7 mMol) Äthyl-triphenylphosphoniumsalz des Dithiocarboxi-äthylidentriphenylphosphorans und 7,6 g C_2H_5J (48,7, mMol).

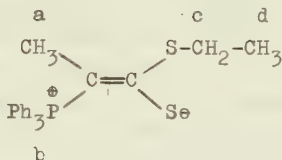
Ausbeute: 18,5 g = 96 % d. Th.

Analyse: $C_{23}H_{23}PS_2$ (394,52)

Ber. C 70,02 H 5,87

Gef. C 69,85 H 6,06

H^1 -NMR-Spektrum:



$$\tau^a = 8,13 \text{ (J = 26 Hz)}; \tau^b = 2,39$$

$$\tau^c = 6,80; \tau^d = 8,75$$

Bei der Umsetzung entstand außerdem mit einer Ausbeute von 93 % Äthyltriphenylphosphoniumjodid. Der Vergleich seines JR-Spektrums mit dem einer Vergleichssubstanz sicherte den Nachweis.

2.1.8. Dithiocarboxy-äthylidetriphenylphosphoran

Eingesetzt 13,1 g (20 mMol) Äthyltriphenylphosphoniumsalz des Dithiocarboxy-äthylidetriphenylphosphorans und 2,53 g (20 mMol) Benzylchlorid.

Ausbeute: 8 g = 89 % d. Th.

Fp.: 154°

Analyse: $C_{28}H_{25}S_2P$ (456,58)

Ber. C 73,66 H 5,52

Gef. C 73,16 H 5,58

Bei der Reaktion entstand außerdem Äthyl-triphenylphosphoniumchlorid.

Ausbeute: 6,26 g = 96 % d. Th.

Fp.: 237° - 239° (CH_2Cl_2 /E.ester) Lit.: 234° - 235° 87)

87) H. J. Bestmann u. B. Arnason, Tetrahedron Letters 1961, 455

Die alkalische Hydrolyse ergab Äthyl-diphenylphosphin-oxid vom Fp. 121° .

2.1.9. Dithiocarboäthoxi- γ -phenylpropylidentriphenylphosphoran

Eingesetzt 10 g (11,98 mMol) γ -Phenylpropyl-triphenylphosphoniumsalz des Dithiocarboxi- γ -phenylpropylidentriphenylphosphorans und 1,87 g (11,98 mMol) C_2H_5J .

Ausbeute: 4,4 g = 76 % d. Th.

Fp.: 196°

Analyse: $C_{30}H_{29}S_2P$ (484,66)

Ber. C 74,40 H 6,04

Gef. C 74,45 H 6,14

Bei der Umsetzung entstand außerdem quantitativ γ -Phenylpropyl-triphenylphosphoniumjodid, dessen IR-Spektrum völlig identisch mit dem des Phenylpropyl-triphenylphosphoniumbromids war. Dadurch kann sein Entstehen als gesichert gelten.

2.1.10. Dithiocarboäthoxi-hexahydrobenzyliden-triphenylphosphoran

Eingesetzt 14,5 g (18,3 mMol) Hexahydrobenzyl-triphenylphosphoniumsalz des Dithiocarboxi-hexahydrobenzylidentriphenylphosphorans und 2,86 g (18,3 mMol) C_2H_5J .

Ausbeute: 7,6 g = 90 % d. Th.

Fp.: 201° - 203°

Analyse: $C_{28}H_{31}S_2P$ (462,64)

Ber. C 72,70 H 6,76

Gef. C 72,90 H 6,77

Bei der Reaktion entstand außerdem fast quantitativ Hexahydrobenzyl-triphenylphosphoniumjodid. Sein IR-Spektrum und das von Hexahydrobenzyl-triphenylphosphoniumbromid waren vollkommen identisch.

2.1.11. Dithiocarbonylmethoxy-benzylidentriphenylphosphoran

Eingesetzt 10 g (12,8 mMol) Benzyl-triphenylphosphoniumsalz des Dithiocarboxy-benzylidentriphenylphosphorans und 2,55 g (12,8 mMol) Phenacylbromid.

Ausbeute: 5,8 g = 83 % d. Th.

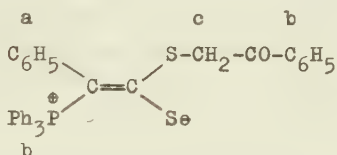
Fp.: 221° - 223° (Acetonitril)

Analyse: C₃₄H₂₇S₂PO (546,67)

Ber. C 74,70 H 4,94

Gef. C 74,45 H 5,07

¹H-NMR-Spektrum:



$$\tau^a = 3,01; \tau^{b,b'} = 1,9 - 2,66; \tau^c = 5,21.$$

IR-Spektrum: C = O Schwingung bei 1665 cm⁻¹.

Bei der Reaktion entstand noch Benzyl-triphenylphosphoniumbromid.

Fp.: 284° - 286°

Lit.: 283° - 285° ⁸³⁾

Ausbeute: 5 g = 97 % d. Th.

Das IR-Spektrum dieser Verbindung und ein Vergleichsinfrarotspektrum von Benzyl-triphenylphosphoniumbromid waren identisch.

2.1.12 Dithiocarboacetylmethoxy-benzylidentriphenylphosphoran

Eingesetzt 9 g (11,53 mMol) Benzyl-triphenylphosphoniumsalz des Dithiocarboxi-benzylidentriphenylphosphorans und 1,07 g (11,53 mMol) Chloraceton.

Ausbeute: 5,1 g = 91 % d. Th.

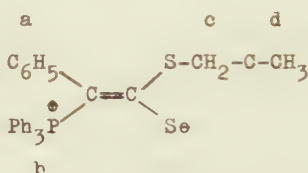
Fp.: 223° - 225° (Acetonitril)

Analyse: C₂₉H₂₅S₂PO

Ber. C 71,87 H 5,21

Gef. C 71,85 H 5,41

H¹-NMR-Spektrum:



$$\tau^a = 2,92; \tau^b = 2,35; \tau^c = 5,82; \tau^d = 7.78$$

IR-Spektrum: C=O Schwingung 1690 cm⁻¹

Bei der Umsetzung fielen außerdem 4,44 g (98 %) Benzyl-triphenylphosphoniumchlorid vom Fp. 317° - 319°C an. Durch ein Vergleichsinfrarotspektrum mit einer bekannten Substanz wurde sein Nachweis gesichert.

3. Umsetzung der Alkyl-triphenylphosphoniumsalze der Dithiocarboxi-alkylidentriphenylphosphorane mit ω,ω'-Dichloralkanen

3.1. Darstellung von Phenylketen-1.3-dithiocyclopentan-mercaptal-β-triphenylphosphoniumchlorid

Zu 8 g (10,25 mMol) Benzyl-triphenylphosphoniumsalz des Dithiocarboxi-benzylidentriphenylphosphorans, in etwa

50 ml Toluol suspendiert, gibt man einen Überschuß an 1.2.-Dichloräthan und erhitzt zehn Minuten zum Sieden. Nach dem Abkühlen wird das entstandene Salzgemisch abfiltriert, mit Äther nachgewaschen und getrocknet. Durch Aufschlämmen des Salzgemisches in 50 ml H_2O wird das Benzyl-triphenylphosphoniumchlorid in Lösung gebracht. Das Phenylketen-1.3.-dithiocyclopentanmercaptopal- β -triphenylphosphoniumchlorid wird abfiltriert, noch zweimal mit 15 ml Wasser nachgewaschen, bei 120° im Hochvakuum über P_2O_5 getrocknet und anschließend aus Acetonitril/Essigester umgefällt.

Ausbeute: 4,8 g = 94 % d. Th.

Fp.: $281^\circ - 283^\circ$ (ab 250° Braunfärbung)

Analyse: $C_{28}H_{24}S_2PCl$ (491,06) Ber. C 68,48 H 5,33
Gef. C 68,65 H 5,28

Das Benzyl-triphenylphosphoniumchlorid erhält man durch Eindampfen des Filtrats im Vakuum.

Ausbeute: 3,8 g = 93 % d. Th.

Identifiziert wurde es durch den Schmelzpunkt ($315^\circ - 318^\circ$) und durch das Infrarotspektrum mit einer Vergleichssubstanz.

3.2. Umsetzung des Benzyl-triphenylphosphoniumsalzes des Dithiocarboxi-benzylidentriphenylphosphorans mit 1.3.-Dichlorpropan und 1.4.-Dichlorbutan

Es wurde wie unter 3.1. verfahren, doch ließen sich die Salzgemische nicht trennen. Die Gesamtausbeuten waren in beiden Fällen quantitativ. Die Salzgemische wurden, wie in einem späteren Kapitel noch beschrieben wird, der alkalischen Hydrolyse zu den entsprechenden Ketanmercaptalen unterworfen. Damit wurde bewiesen, daß die Salzgemische Phenylketen-1.3.-dithiocyclohexanmercaptopal- β -triphenylphosphoniumchlorid bzw. Phenylketen-1.3.-dithiocycloheptanmer-

captal- β -triphenylphosphoniumchlorid enthielten.

4. Allgemeine Arbeitsweise zur Darstellung der Alkylketen-di-alkylmercaptopal- β -triphenylphosphoniumhalogenide

Die Dithiocarboalkoxi-alkylidentriphenylphosphorane löst man bei 70° in Benzol und versetzt diese Lösung mit einem Überschuß an Alkylhalogenid. Die bei dieser Reaktion entstehenden Salze fallen schon bald aus der Lösung, jedoch meistens ölig aus. Es wird noch zehn Minuten zum Sieden erhitzt und anschließend wird der größte Teil des Benzols am Rotationsverdampfer abgezogen. Sind die Phosphoniumsalze nach dem Abkühlen noch nicht kristallin, dann wird der Kolben in eine Eis-Kochsalzmischung gebracht. Durch Reiben mit dem Glasstab an der Kolbenwand werden die Phosphoniumsalze rasch kristallin und lassen sich abfiltrieren. Anschließend wäscht man noch zweimal mit Benzol. Die bei dieser Reaktion gebildeten Phosphoniumsalze können zur Reinigung in Methylenchlorid, Chloroform, Acetonitril, Nitromethan gelöst und mit Essigester oder Äther wieder ausgefällt werden.

4.1. Spezielle Angaben

4.1.1. Phenylketen-di-methylmercaptopal- β -triphenylphosphoniumjodid

Eingesetzt 10 g (22,6 mmol) Dithiocarbomethoxy-benzylidentriphenylphosphoran.

Ausbeute: 12,7 g = 96 % d. Th.

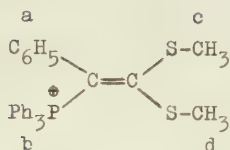
Fp.: 224° - 226°

Analyse: C₂₈H₂₆PS₂J (584,51)

Ber. C 57,62 H 4,49

Gef. C 57,38 H 4,46

H^1 -NMR-Spektrum:



$$\tau^a = 2,94; \tau^b = 2,45; \tau^c = 7,58; \tau^d = 8,12.$$

4.1.2. Phenylketen-di-benzylmercaptal- β -triphenylphosphoniumchlorid

Eingesetzt 5 g (9,62 mMol) Dithiocarbobenzoxi-benzylidetriphenylphosphoran.

Ausbeute: 5,6 g = 90 % d. Th.

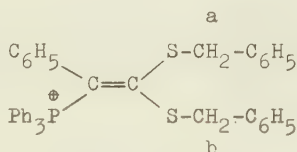
Fp.: 186° - 188°

Analyse: $C_{40}H_{34}S_2PCl$ (645,24)

Ber. C 74,46 H 5,31

Gef. C 74,53 H 5,40

H^1 -NMR-Spektrum:



$$\tau^a = 6,0; \tau^b = 6,24.$$

4.1.3. Phenylketen-benzyl-äthyl-mercaptal- β -triphenylphosphoniumjodid

Eingesetzt 5,8 g (11,2 mMol) Dithiocarbobenzoxi-benzylidetriphenylphosphoran.

Ausbeute: 7,2 g = 95 % d. Th.

Fp.: 190° - 192°

Analyse: $C_{35}H_{32}PS_2J$ (674,63)

Ber. C 63,31 H 4,79

Gef. C 62,56 H 5,16

4.1.4. Phenylketen-methyl-äthyl-mercaptal- β -triphenylphosphoniumjodid

Eingesetzt 5 g (11,3 mMol) Dithiocarbomethoxi-benzylidientriphenylphosphoran.

Ausbeute: 6,3 g = 92 % d. Th.

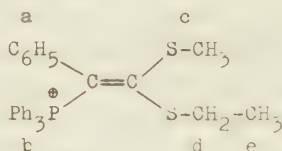
Fp.: 222° - 224°

Analyse: C₂₉H₂₈S₂PJ (598,52)

Ber. C 58,19 H 4,72

Gef. C 59,00 H 4,66

¹H-NMR-Spektrum:



$$\tau^a = 2,85; \tau^c = 7,56; \tau^e = 9,26;$$

$$\tau^b = 2,38; \tau^d = 7,49.$$

4.1.5. Phenylketen-äthyl-methyl-mercaptal- β -triphenylphosphoniumjodid

Eingesetzt 5 g (10,93 mMol) Dithiocarbomethoxi-benzylidientriphenylphosphoran.

Ausbeute: 6,1 g = 93 % d. Th.

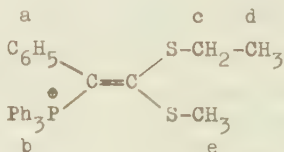
Fp.: 221°

Analyse: C₂₉H₂₈S₂PJ (598,52)

Ber. C 58,19 H 4,72

Gef. C 58,61 H 4,60

¹H-NMR-Spektrum:



$$\tau^a = 2,85; \tau^c = 7,09; \tau^e = 8,03;$$

$$\tau^b = 2,32; \tau^d = 8,70.$$

4.1.6. Phenylketen-diäthylmercaptal- β -triphenylphosphoniumjodid

Eingesetzt 2 g (4,38 mMol) Dithiocarboäthoxi-benzyliden-triphenylphosphoran.

Ausbeute: 2,5 g = 95 % d. Th.

Fp.: 223°

Analyse: C₃₀H₃₀S₂PJ (612,57) Ber. C 58,82 H 4,94
Gef. C 59,27 H 4,94

4.1.7. Methylketen-di-äthylmercaptal- β -triphenylphosphoniumjodid

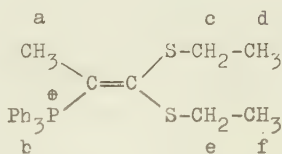
Eingesetzt 10 g (25,4 mMol) Dithiocarboäthoxi-äthyliden-triphenylphosphoran.

Ausbeute: 11,2 g = 80 % d. Th.

Fp.: 185° - 187°

Analyse: C₂₅H₂₈S₂PJ (550,49) Ber. C 54,54 H 5,13
Gef. C 55,09 H 5,47

H¹-NMR-Spektrum:



$$\tau^a = 7,86 \text{ (} J = 14 \text{ Hz)}; \tau^c = 6,92; \tau^e = 7,75;$$

$$\tau^b = 2,28; \tau^d = 8,6; \tau^f = 9,35.$$

4.1.8. Methylketen-methyl-äthyl-mercaptal- β -triphenylphosphoniumjodid

Eingesetzt 5 g (13,3 mMol) Dithiocarbomethoxi-äthyliden-triphenylphosphoran.

Ausbeute: 7,0 g = 99 % d. Th.

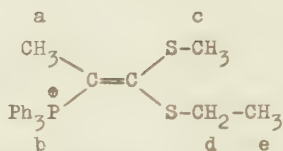
Fp.: 192° - 194°

Analyse: C₂₄H₂₆S₂PJ (536,46)

Ber. C 53,73 H 4,88

Gef. C 53,51 H 4,98

H¹-NMR-Spektrum:



$$\tau^a = 7,82 \text{ (J = 16 Hz)}; \tau^b = 2,25;$$

$$\tau^c = 7,32; \tau^d = 7,20; \tau^e = 9,34.$$

4.1.9. Methylketen-äthyl-methyl-mercaptal-β-triphenylphosphoniumjodid

Eingesetzt: 5 g (12,65 mMol) Dithiocarboäthoxi-äthylidetriphenylphosphoran.

Ausbeute: 6,3 g = 93 % d. Th.

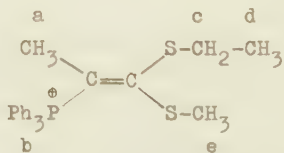
Fp.: 170° - 172°

Analyse: C₂₄H₂₆S₂PJ (536,46)

Ber. C 53,73 H 4,88

Gef. C 53,95 H 4,61

H¹-NMR-Spektrum:



$$\tau^a = 7,28 \text{ (J = 16 Hz)}; \tau^b = 2,23;$$

$$\tau^c = 6,88; \tau^d = 8,58; \tau^e = 8,21.$$

4.1.10. Methylketen-benzyl-äthyl-mercaptal-β-triphenylphosphoniumjodid

Eingesetzt 8 g (17,6 mMol) Dithiocarbobenzoxi-äthylidetriphenylphosphoran.

dentriphenylphosphoran.

Ausbeute: 9,3 g = 86 % d. Th.

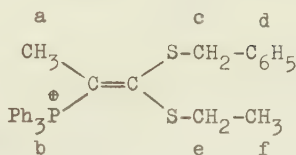
Fp.: 178° - 180°

Analyse: C₃₀H₃₀PS₂J (612,58)

Ber. C 58,86 H 4,94

Gef. C 59,28 H 5,29

H¹-NMR-Spektrum:



$\tau^a = 7,99$ ($J = 16$ Hz); $\tau^b = 2,26$;

$\tau^c = 5,80$; $\tau^d = 2,6$; $\tau^e = 7,61$;

$\tau^f = 9,48$.

4.1.11. Keten-diäthylmercaptal- β -triphenylphosphonium-jodid

Eingesetzt 6,0 g (15,5 mMol) Dithiocarboäthoxi-methylid-
dentriphenylphosphoran.

Ausbeute: 8,0 g = 95 % d. Th.

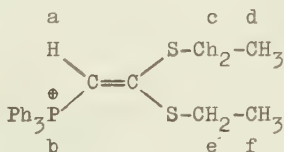
Fp.: 160° - 162°

Analyse: C₂₄H₂₆PS₂J (536,48)

Ber. C 53,75 H 4,89

Gef. C 54,07 H 4,94

H¹-NMR-Spektrum:



$\tau^a = 3,76$ ($J = 20$ Hz); $\tau^b = 1,96$; $\tau^c = 6,40$

$\tau^d = 8,46$; $\tau^e = 6,98$; $\tau^f = 8,99$,

4.1.12. Keten-methyl-äthyl-mercaptal- β -triphenylphosphoniumjodid

Eingesetzt: 5 g (13,66 mMol) Dithiocarbomethoxi-methylidentriphenylphosphoran.

Ausbeute: 6,6 g = 92 % d. Th.

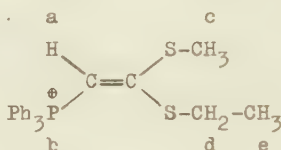
Fp.: 168° - 170°

Analyse: C₂₃H₂₄S₂PJ (522,43)

Ber. C 52,87 H 4,64

Gef. C 53,31 H 4,60

H¹-NMR-Spektrum:



$$\tau^a = 3,92 \text{ (J = 18 Hz)}; \tau^b = 2,16;$$

$$\tau^c = 7,08; \tau^d = 7,09; \tau^e = 9,0.$$

4.1.13. Keten-äthyl-methyl-mercaptal- β -triphenylphosphoniumjodid

Eingesetzt 5 g (13,16 mMol) Dithiocarboäthoxi-methylidentriphenylphosphoran.

Ausbeute: 5,5 g = 84 % d. Th.

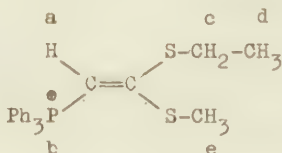
Fp.: 117° - 119°

Analyse: C₂₃H₂₄S₂PJ (522,43)

Ber. C 52,87 H 4,64

Gef. C 52,99 H 4,81

H¹-NMR-Spektrum:



$$\tau^a = 4,14 \text{ (J = 16 Hz)}; \tau^b = 2,37;$$

$$\tau^c = 6,64; \tau^d = 8,59; \tau^e = 7,69$$

4.1.14. β -phenyläthyl-keten-di-äthylmercaptal- β -tri-phenylphosphoniumjodid

Eingesetzt 19,6 g (40,5 mMol) Dithiocarboäthoxy- γ -phenylpropylidentriphenylphosphoran.

Ausbeute: 22 g = 85 % d. Th.

Analyse: $C_{32}H_{34}PJS_2$ (640,61)

Ber. C 60,00 H 5,35

Gef. C 60,42 H 5,68

4.1.15. Cyclohexylketen-di-äthylmercaptal- β -triphenylphosphoniumjodid

Eingesetzt 7,6 g (16,5 mMol) Dithiocarboäthoxy-hexahydrobenzylidentriphenylphosphoran.

Ausbeute: 7,95 g = 79 % d. Th.

Fp.: 219° - 222°

Analyse: $C_{30}H_{36}PS_2J$ (618,61)

Ber. C 58,24 H 5,87

Gef. C 58,37 H 6,06

4.1.16. Phenylketen-acetylmethyl-methyl-mercaptal- β -triphenylphosphoniumjodid.

Eingesetzt 3 g (6,2 mMol) Dithiocarboacetylmethoxy-benzylidentriphenylphosphoran.

Ausbeute: 3,8 g = 98 % d. Th.

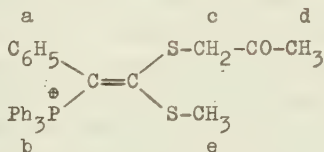
Fp.: 190° - 192°

Analyse: $C_{30}H_{28}S_2POJ$ (626,54)

Ber. C 57,51 H 4,51

Gef. C 57,59 H 4,84

H^1 -NMR-Spektrum:



$$\tau^a = 2,88; \tau^b = 2,34; \tau^c = 6,06;$$

$$\tau^d = 7,68; \tau^e = 8,07.$$

IR-Spektrum: C = O bei 1710 cm^{-1}

4.1.17. Phenylketen-benzoylmethyl-methyl-mercaptal- β -
triphenylphosphoniumjodid

Eingesetzt 3 g (5,5 mMol) Dithiocarbobenzoylmethoxi-
benzylidentriphenylphosphoran

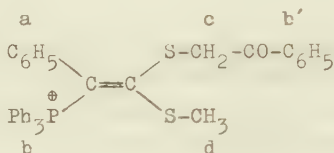
Ausbeute: 3,6 g = 95 % d. Th.

Analyse: $C_{35}H_{30}S_2POJ$ (688,60)

Ber. 'C 61,04 H 4,49

Gef. C 61,41 H 4,93

H^1 -NMR-Spektrum:



$$\tau^a = 2,99; \tau^{b,b'} = 1,95 - 2,74;$$

$$\tau^c = 5,62; \tau^d = 8,10.$$

IR-Spektrum: C = O bei 1670 cm^{-1} .

5. Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von Ketenmercaptalen

Die Alkylketen-di-alkylmercaptal- β -triphenylphosphonium-halogenide werden mit der 10-fachen Gewichtsmenge etwa 20-prozentiger KOH eine Stunde zum Sieden erhitzt. Dann läßt man abkühlen. Die Ketenmercaptale und das darin gelöste Triphenylphosphinoxid schwimmen als ölige Schicht auf der wässrigen Phase. Die beiden Phasen werden im Scheidetrichter voneinander abgetrennt. Durch zweimaliges Extrahieren mit n-Pentan werden noch geringe Mengen von Ketenmercaptal aus der wässrigen Phase extrahiert. Beim vorsichtigen Eingießen der öligen Phase in den Pentanauszug kristallisiert fast augenblicklich Triphenylphosphinoxid, das abfiltriert und noch zweimal mit n-Pen-

tan ausgewaschen wird. Die Ausbeuten an Triphenylphosphinoxid waren fast durchwegs quantitativ. Das Filtrat wird eine halbe Stunde mit Natriumsulfat getrocknet. Anschließend destilliert man das n-Pentan über eine Kolonne ab.

Für die weitere Aufarbeitung muß man zwei Verfahren zur vollständigen Trennung der Ketenmercaptale von Triphenylphosphinoxid und zu ihrer Reinigung anwenden. Das eine Verfahren gilt für Ketenmercaptale mit einem Siedepunkt unter $110^{\circ}/0,05$ Torr, die durch einfache Destillation gereinigt werden können. Das andere Verfahren gilt für Ketenmercaptale mit einem Siedepunkt über $110^{\circ}/0,05$ Torr. Nach dem Abdestillieren des n-Pentans löst man sie in etwas Benzol und chromatographiert an einer Säule mit Aluminiumoxid der Aktivitätsstufe II neutral. Als Laufmittel wird absolutes Benzol verwendet. Danach wird das Benzol wegdestilliert. Die flüssigen Ketenmercaptale, die alle gelb gefärbt sind, werden dann am vorteilhaftesten im Kugelrohr destilliert. Die festen, die man aus den weiter unten angegebenen Lösungsmitteln umkristallisiert, sind alle farblos. Die H^1 -NMR-Spektren wurden in CCl_4 als Lösungsmittel aufgenommen.

5.1. Spezielle Angaben

5.1.1. Phenylketen-di-methylmercaptal

Eingesetzt 5 g (8,55 mMol) Phenylketen-di-methylmercaptal- β -triphenylphosphoniumjodid.

Ausbeute: 1,3 g = 77,5 % d. Th.

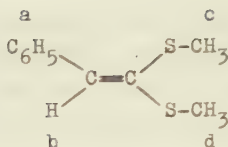
Kp.: $105^{\circ} - 107^{\circ}/0,05$ mm

Analyse: $C_{10}H_{12}S_2$ (196,43) MG gef.: 194,2

Ber. C 61,17 H 6,16 S 32,32

Gef. C 61,14 H 6,09 S 32,85

H^1 -NMR-Spektrum:



$$\tau^a = 2,66; \tau^b = 3,30;$$

$$\tau^c = 7,84; \tau^d = 7,82.$$

IR-Spektrum: C = C Absorption 1575 cm^{-1}
C - S Absorption 748 cm^{-1} .

5.1.2. Phenylketen-di-benzylmercaptal

Eingesetzt 5,0 g (7,75 mMol) Phenylketen-di-benzylmercaptal- β -triphenylphosphoniumchlorid.

Ausbeute: 2,35 g = 87 % d. Th.

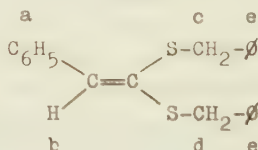
Fp.: 49° (Äthanol)

Analyse: $C_{22}H_{20}S_2$ (348,51; gef. 354)

Ber. C 75,81 H 5,81 S 18,41

Gef. C 75,43 H 5,91 S 19,56

H^1 -NMR-Spektrum:



$$\tau^a = 2,72; \tau^b = 3,12; \tau^c = 6,05;$$

$$\tau^d = 6,03; \tau^e = 2,78$$

5.1.3. Phenylketen-benzyl-äthyl-mercaptal

Eingesetzt 5 g (7,4 mMol) Phenylketen-benzyl-äthyl-mercaptal- β -triphenylphosphoniumjodid.

Ausbeute: 1,9 g = 90 % d. Th.

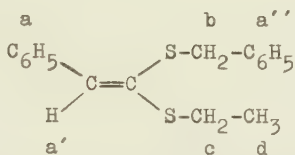
Kp.: 154° - 157°/ 0,2 mm

Analyse: C₁₇H₁₈S₂ (286,44)

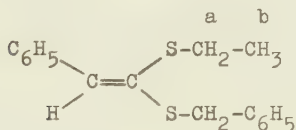
Ber. C 71,28 H 6,33

Gef. C 71,25 H 6,63

¹H-NMR-Spektrum:



$$\tau^{a,a',a''} = 2,46 - 3,08; \tau^b = 6,08; \\ \tau^c = 7,3; \tau^d = 8,81.$$



$$\tau^a = 7,34; \tau^b = 8,83.$$

5.1.4. Phenylketen-äthyl-methyl-mercaptal

Eingesetzt 2 g (3,34 mmol) Phenylketen-äthyl-methyl-mercaptal- β -triphenylphosphoniumjodid.

Ausbeute: 0,58 g = 85 % d. Th.

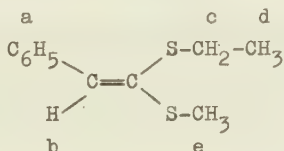
Kp.: 106° - 109°/0,05 mm

Analyse: C₁₁H₁₄S₂ (210,35)

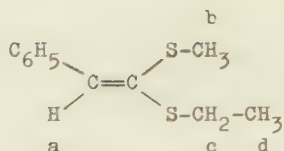
Ber. C 62,81 H 6,71

Gef. C 63,56 H 6,82

¹H-NMR-Spektrum:



$$\tau^a = 2,35 - 2,89; \tau^b = 3,08; \tau^c = 7,34; \\ \tau^d = 8,75$$



$$\begin{aligned}
 \tau^a &= 3,22; \tau^b = 8,81; \\
 \tau^c &= 7,27; \tau^d = 8,81.
 \end{aligned}$$

5.1.5. Methylketen-di-äthylmercaptal

Eingesetzt 10 g (18,20 mMol) Methylketen-di-äthylmercaptal- β -triphenylphosphoniumjodid.

Ausbeute: 2,06 g = 70 % d. Th.

Kp.: $87^\circ - 89^\circ/11 \text{ mm}$

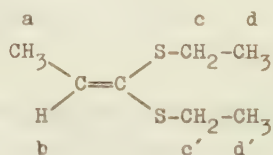
Lit.: $83^\circ/9 \text{ mm}^{56)}$, $82^\circ/10 \text{ mm}^{52)}$, $60^\circ/4 \text{ mm}^{58)}$

Analyse: $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{S}_2$ (162,31)

Ber. C 51,80 H 8,69

Gef. C 52,32 H 8,71

H^1 -NMR-Spektrum:



$$\begin{aligned}
 \tau^a &= 8,20; \tau^{c,c'} = 7,39 \text{ u. } 7,45; \\
 \tau^b &= 3,88; \tau^{d,d'} = 8,85 \text{ u. } 8,87.
 \end{aligned}$$

IR-Spektrum: C = C Absorbtion bei 1575 cm^{-1}

C - S Absorbtion bei 756 cm^{-1} .

5.1.6. Methylketen-benzyl-äthyl-mercaptal

Eingesetzt 9,1 g (14,86 mMol) Methylketen-benzyl-äthylmercaptal- β -triphenylphosphoniumjodid.

Ausbeute: 2,22 g = 71 % d. Th.

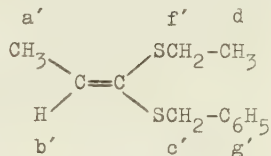
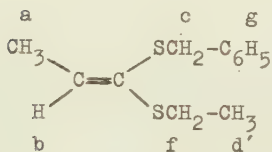
Kp.: 128° - 130°/0,2 mm

Analyse: C₁₂H₁₆S₂ (224,37)

Ber. C 64,23 H 7,18

Gef. C 63,89 H 7,52

H¹-NMR-Spektrum:



$\tau^{\text{a,a}'} = 8,21$ u. $8,37$; $\tau^{\text{c,c}'} = 6,13$ u. $6,16$; $\tau^{\text{f,f}'} = 7,31$ u. $7,36$;
 $\tau^{\text{b,b}'} = 3,41$ u. $3,31$; $\tau^{\text{d,d}'} = 8,86$ u. $8,91$; $\tau^{\text{g,g}'} = 2,76$.

IR-Spektrum: C = C Absorbtion bei 1600 cm⁻¹.

5.1.7. Methylketen-äthyl-methyl-mercaptal

Eingesetzt 7,0 g (13 mMol) Methylketen-äthyl-methylmercaptal- β -triphenylphosphoniumjodid.

Ausbeute: 1,65 g = 86 % d. Th.

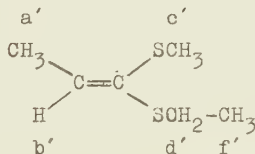
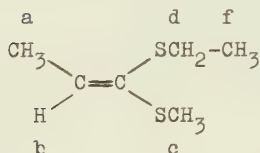
Kp.: 69° - 71°/9 mm

Analyse: C₆H₁₂S₂ (148,29)

Ber. C 48,58 H 8,16

Gef. C 48,76 H 8,56

H¹-NMR-Spektrum:



$\tau^{\text{a,a}'} = 8,07$ u. $8,11$; $\tau^{\text{c,c}'} = 7,75$ u. $7,77$; $\tau^{\text{f,f}'} = 8,75$ u. $8,79$

$$\tau^{b,b'} = 3,88 \text{ u. } 3,93; \tau^{d,d'} = 7,28 \text{ u. } 7,30$$

5.1.8. Keten-di-äthylmercaptal

Eingesetzt 9,0 g (16,6 mMol) Keten-di-äthylmercaptal- β -triphenylphosphoniumjodid.

Ausbeute: 1,1 g = 45 % d. Th.

Kp.: $86^{\circ} - 88^{\circ}/11 \text{ mm}$

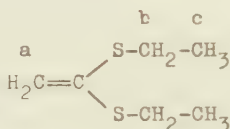
Lit.: $85^{\circ}/10 \text{ mm}^{52)}$, $81^{\circ}/17 \text{ mm}^{58)}$

Analyse: $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{S}_2$ (148,30)

Ber. C 48,59 H 8,17

Gef. C 48,89 H 8,30

H^1 -NMR-Spektrum:



$$\tau^a = 4,64; \tau^b = 7,33; \tau^c = 8,78$$

5.1.9. β -(phenyläthyl)keten-diäthylmercaptal

Eingesetzt 5,9 g (9,2 mMol) β -(phenyläthyl)keten-di-äthylmercaptal- β -triphenylphosphoniumjodid.

Ausbeute: 1,86 g = 79 % d. Th.

Kp.: $130^{\circ} - 133^{\circ}/0,2 \text{ mm}$

Analyse: $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{S}_2$ (252,40)

Ber. C 66,61 H 7,98

Gef. C 66,78 H 8,16

IR-Spektrum: C = C Absorbtion 1601 cm^{-1} ;
C - S Absorbtion 747 cm^{-1} .

5.1.10. Cyclohexylketen-di-äthylmercaptal

Eingesetzt 7,5 g (12,1 mMol) Cyclohexylketen-di-äthylmercaptal- β -triphenylphosphoniumjodid.

Ausbeute: 1,35 g = 48 % d. Th.

Kp.: 87° - 91°/0,05 mm

Analyse: C₁₂H₂₂S₂ (230,43)

Ber. C 62,54 H 9,21

Gef. C 63,39 H 9,52

5.1.11. Phenylketen-1.3.-dithiocyclopentanmercaptal

Eingesetzt 4,3 g (8,75 mMol) Phenylketen-1.3.-dithiocyclopentanmercaptal- β -triphenylphosphoniumchlorid.

Ausbeute: 1,05 g = 62 % d. Th.

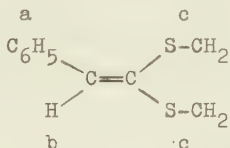
Kp.: 154° - 157°/0,3 mm; Fp.: 45° (Äthanol)

Analyse: C₁₀H₁₀S₂ (194,31)

Ber. C 61,81 H 5,19

Gef. C 62,21 H 5,25

H¹-NMR-Spektrum:



$$\tau^a = 2,80; \tau^b = 3,47; \tau^c = 6,80.$$

IR-Spektrum: C = C Absorbtion 1598 cm⁻¹;
C - S Absorbtion 748 cm⁻¹.

6. Ketenmercaptale, die durch Verseifung eines Gemisches aus Alkyl-triphenylphosphoniumhalogenid und Alkylketen-di-alkylmercaptal- β -triphenylphosphoniumhalogeniden bzw. Alkylketen-1.3.-dithiocycloalkanmercaptal- β -triphenylphosphoniumhalogeniden erhalten wurden.

Durch Umsetzung von Alkyl-triphenylphosphoniumsalzen der Dithiocarboxi-alkylidentriphenylphosphorane mit $\omega\omega'$ -Dihalogenalkanen oder einem Überschuß an Alkylhalogenid entstehen Alkylketen-1.3.-dithiocycloalkanmercaptal- β -triphenylphosphonium bzw. Alkylketen-di-alkylmercaptal- β -triphenylphosphoniumhalogenide und Alkyl-triphenylphosphoniumhalogenide. Die Verseifung und Aufarbeitung der Phosphoniumsalzgemische geht genau so vor sich als wäre das Alkyl-triphenylphosphoniumhalogenid gar nicht vorhanden. Man kann genau wie unter 5. beschrieben verfahren.

6.1. Spezielle Angaben

6.1.1. Keten-di-methylmercaptal

Eingesetzt 12,5 g (13,75 mMol) Salzgemisch, das entsteht durch Umsetzung des Methyl-triphenylphosphoniumsalzes des Dithiocarboxi-methylidentriphenylphosphorans mit Methyljodid.

Ausbeute: 0,4 g = 24 % d. Th.

Kp.: 57° - $59^{\circ}/11$ mm

Lit.: $80^{\circ}/10$ mm⁵⁷⁾

Analyse: $C_4H_8S_2$ (120,23)

Ber. C 40,00 H 6,71

Gef. C 40,45 H 6,86

6.1.2. Methylketen-di-methylmercaptal

Eingesetzt 10 g (10,55 mMol) Salzgemisch. Es entsteht durch Umsetzung des Äthyltriphenylphosphoniumsalzes des Dithiocarboxi-methylidenphosphorans mit Methyljodid.

Ausbeute: 1 g = 71 % d. Th.

Kp.: $65^{\circ}/10$ mm

Analyse: $C_5H_{10}S_2$ (134,26)

Ber. C 44,83 H 7,58

Gef. C 45,49 H 7,56

6.1.3. Cyclohexylketen-di-methylmercaptal

Eingesetzt 18 g (16,7 mMol) Salzgemisch. Es entsteht durch Umsetzung des Hexahydrobenzyl-triphenylphosphoniumsalzes des Dithiocarboxi-hexahydrobenzylidentriphenylphosphorans mit Methyljodid.

Ausbeute: 1,75 g = 43 % d. Th.

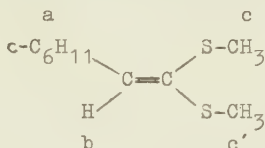
Kp.: $170^{\circ} - 172^{\circ}/0,2 \text{ mm}$

Analyse: $C_{12}H_{22}S_2$ (240,43)

Ber. C 59,43 H 8,96

Gef. C 59,57 H 8,64

H^1 -NMR-Spektrum:



$$\tau^a = 8,52; \tau^b = 4,23; \tau^{c,c'} = 7,77 \text{ u. } 7,81$$

6.1.4. Phenylketen-1.3.-dithiocyclohexanmercaptal

Eingesetzt 10 g (11,8 mMol) Salzgemisch, das entsteht, wenn man das Benzyl-triphenylphosphoniumsalz des Dithiocarboxi-benzylidentriphenylphosphorans mit 1.3.-Dichlorpropan zur Umsetzung bringt.

Ausbeute: 2,0 g = 86 % d. Th.

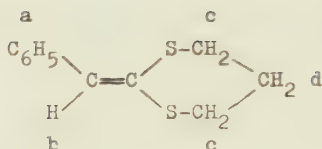
Kp.: $156^{\circ} - 159^{\circ}/0,2 \text{ mm}$

Analyse: $C_{11}H_{12}S_2$ (208,34)

Ber. C 63,41 H 5,82

Gef. C 63,80 H 5,92

H^1 -NMR-Spektrum:



$$\tau^a = 2,67; \tau^b = 3,21; \tau^c = 7,05; \\ \tau^d = 7,79.$$

IR-Spektrum: C = C Absorption bei 1600 cm^{-1} .

6.1.5. Phenylketen-1.3.-dithiocycloheptanmercaptopal

Eingesetzt 7,5 g (8,25 mMol) Salzgemisch. Es entsteht durch Umsetzung des Benzyl-triphenylphosphoniumsalzes des Dithiocarboxi-benzylidentriphenylphosphorans mit 1.4.-Dichlorbutan.

Ausbeute: 1,3 g = 71 % d. Th.

Kp.: $150^{\circ}/0,05\text{ mm}$

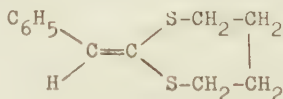
Fp.: $38^{\circ} - 40^{\circ}$ (Äthanol)

Analyse: $C_{12}H_{14}S_2$ (222,36)

Ber. C 64,82 H 6,34

Gef. C 65,15 H 6,49

H^1 -NMR-Spektrum:



$$\tau^a = 2,70; \tau^b = 3,18; \tau^c = 6,99; \tau^d = 8,04.$$

7. Umsetzung der Alkylketenmercaptale mit 2.4.-di-nitro-phenylhydrazin

7.1. Allgemeine Arbeitsvorschrift

Die Ketenmercaptale löst man in wenig Äthanol und gibt sie zu einem Überschuß einer alkoholischen, phosphorsauren Lösung von 2.4.-di-nitrophenylhydrazin. Es tritt augenblicklich der Geruch von Mercaptan auf. Man läßt eine halbe Stunde stehen, filtriert ab, wäscht mit etwas kaltem Alkohol nach und kristallisiert 2 - 3 mal aus Äthanol um.

7.1.1. Spezielle Angaben

7.1.1.1. 2-phenyl-1-methylthio-1-(2.4.-di-nitro-phenyl)hydrazinäthen aus Phenylketen-di-methylmercaptal

Fp.: 134° - 136°

Analyse: $C_{15}H_{14}N_4O_4S$ (346,36)

Ber. C 52,02 H 4,17 S 8,82 N 16,18

Gef. C 52,15 H 4,07 S 10,81 N 14,57

7.1.1.2. 2-methyl-1-methylthio-1-(2.4.-di-nitro-phenyl)hydrazin-äthen aus Methylketen-di-methylmercaptal

Fp.: 156° - 158°

Analyse: $C_{10}H_{12}N_4O_4S$ (284,30)

Ber. C 42,24 H 4,26 N 19,71 S 11,28

Gef. C 42,32 H 4,31 N 19,45 S 11,82

7.1.1.3. 1-methylthio-1-(2.4.-di-nitro-phenyl)hydrazin-äthen aus Keten-di-methylmercaptal

Fp.: 142°

Analyse: $C_9H_{10}N_4O_4S$ (270,27)

Ber. C 40,00 H 3,73 N 20,73 S 11,86

Gef. C 40,57 H 4,00 N 20,27 S 11,31

8. Abbau der Ketenmercaptale mit Quecksilber^{II}-chloridlösung

8.1. Phenylketen-di-methylmercaptal

Ein Gramm Phenylketen-di-methylmercaptal wird in 20 ml 96-prozentigem Äthanol gelöst, mit 10 g Quecksilber^{II}-chlorid versetzt und eine halbe Stunde auf 60° erwärmt. Man läßt abkühlen, gibt 50 ml Wasser dazu und äthert aus. Den Ätherauszug arbeitet man in der üblichen Weise auf und destilliert den Äther, der noch etwas Äthanol enthält, sorgfältig über eine Vigreux-Kolonnen ab. Der zurückbleibende Ester wird in einer Apparatur destilliert. Er konnte gaschromatographisch identifiziert werden. Anschließend wurde der Ester mit methanolischer Kalilauge verseift. Nach der Aufarbeitung wurde Phenylelessigsäure vom Schmelzpunkt 76,5° und Mischschmelzpunkt 76,5° erhalten.

8.2. β -phenyl-äthylketen-di-methylmercaptal

Ein Gramm β -phenyl-äthylketen-di-methylmercaptal wurde mit 10 g Quecksilber^{II}-chlorid und 30 ml Wasser eine Stunde zum Sieden erhitzt. Man läßt abkühlen, filtriert ab und äthert das Filtrat aus. Nach dem Abdampfen des Äthers und dreimaligem Umkristallisieren wurde γ -phenylbuttersäure vom Schmelzpunkt 45° - 47° (Lit. 45° - 48°⁵⁵) erhalten. Die zum Vergleich hergestellte γ -phenylbuttersäure und die oben erhaltene Säure gaben ein vollkommen identisches Infrarotspektrum.

8.3. Methylketen-di-äthylmercaptal

Zwei Gramm Methylketen-di-äthylmercaptal wurden mit 15 g Quecksilber^{II}-chlorid und 50 ml Wasser eine Stunde zum

Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen filtriert man ab und fällt das noch in Lösung verbliebene Quecksilber^{II}-chlorid mit Schwefelwasserstoff aus. Nach dem Abfiltrieren läßt sich der in Lösung verbliebene Schwefelwasserstoff durch Kochen vertreiben. Anschließend macht man mit Natronlauge deutlich alkalisch und zieht das Wasser am Rotationsverdampfer ab. Nach dem Ansäuern der zurückgebliebenen Salze wird ausgeäthert, mit Natriumsulfat getrocknet, abfiltriert und mit einem kleinen Überschuß einer ätherischen Diazomethylösung versetzt. Der entstandene Propionsäuremethylester konnte gaschromatographisch nachgewiesen werden.

Säule: Länge 2 m; Durchmesser 3 mm; Füllung 5 % Dinonylphth. auf Carbowachs W; 30 ml He/min; T = 25°.

9. Darstellung der α -triphenylphosphonium-dithiocarbonsäure-betaïne

9.1. triphenylphosphonium-dithioisobuttersäure-Betain

11 g (28,5 mMol) Isopropyl-triphenylphosphoniumbromid⁸⁷⁾ wurden wie unter 1.2. beschrieben in das Ylid übergeführt. Nach dem Abdampfen des Ammoniaks wird der Rückstand 15 Minuten mit 150 ml absolutem Benzol ausgekocht; dann wird abfiltriert. Nach dem Abkühlen der filtrierten Lösung läßt man aus einem Umlauftropftrichter 2,14 g Schwefelkohlenstoff, gelöst in 50 ml absolutem Äther, zutropfen. Während dieser Zeit muß ständig mit einem Magnetrührer gerührt werden. Die anfangs tiefrote Lösung hellt sich auf und es fallen leuchtend granatrote Kristalle aus. Nachdem das Zutropfen beendet ist, darf der Stickstoffschutz wegfallen und das ausgefallene Betain kann abfiltriert werden. Der Niederschlag wird noch einmal mit Äther nachgewaschen.

87) U. Fagerlund u. D. R. Idler, J. Amer. Chem. Soc. 79, 6473 (1957)

Ausbeute: 9,8 g = 91 % d. Th.

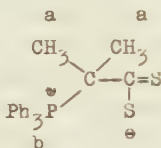
Fp.: 124° (CH₃CN) bzw. (CH₂Cl₂/Essigester)

Analyse: C₂₂H₂₁S₂P (380,50)

Ber. C 69,44 H 5,56

Gef. C 69,41 H 5,59

H¹-NMR-Spektrum:



$$\tau^a = 8,03 \text{ (J = 20 Hz)}; \tau^b = 2,30.$$

9.2. α -triphenylphosphonium-dithiocyclohexancarbonsäurebetaine

10 g (23,4 mmol) Cyclohexylphosphoniumbromid ⁸⁸⁾ wurden nach 1.2. in das Ylid übergeführt. Nach dem Abdampfen des Ammoniaks wird der Rückstand 10 Minuten mit 150 ml absolutem Benzol ausgekocht; dann wird abfiltriert. Anschließend kühlt man die benzolische Lösung auf mindestens 0° herunter und läßt dann aus einem Umlauftropftrichter 1,78 g Schwefelkohlenstoff, gelöst in 80 ml absolutem Äther, zutropfen. Bei diesem Vorgang muß ziemlich rasch mit einem Magnetrührer gerührt werden. Es fallen bald braunrote, glänzende Kristalle aus, die anfangs tiefrote Lösung hellt sich zusehends auf. Nachdem das Zutropfen beendet ist, ist kein Stickstoffschutz mehr nötig und das Betain kann abfiltriert werden. Der Niederschlag wird noch zweimal mit Äther nachgewaschen. Das Betain ist bei Zimmertemperatur nicht allzu beständig. Wenn es nicht gleich weiterverarbeitet wird, so

⁸⁸⁾ H. J. Bestmann u. O. Kratzer, Chem. Ber. 96, 1899 (1963)

bewahrt man es am besten unter Luft- und Lichtabschluß im K $\ddot{u}$ hlschrank auf. Die Verbindung konnte nicht umkristallisiert werden, da beim L $\ddot{o}$ sen in einem L $\ddot{o}$ sungsmittel rasch eine $\ddot{A}$ nderung der chemische Zusammensetzung auftrat.

Ausbeute: 8,65 g = 88 % d. Th.

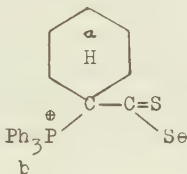
Fp.: 72 $^{\circ}$ - 75 $^{\circ}$

Analyse: C $_{25}$ H $_{25}$ S $_2$ P (420,56)

Ber. C 71,48 H 5,98

Gef. C 72,58 H 6,11

H ^{1} -NMR-Spektrum:



$$\tau^a = 6,38 \text{ u. } 8,32; \tau^b = 2,34.$$

10. Darstellung von Dithiocarbonsäureester- α -triphenylphosphonium-halogeniden

10.1. Dithioisobuttersäuremethylester- α -triphenylphosphonium-jodid

3,25 g (8,5 mMol) α -triphenylphosphonium-dithioisobuttersäure-betain werden in etwa 20 ml Äthanol aufgeschlämmt und ein geringer Überschuß Methyljodid hinzugefügt. Man erwärmt ganz kurz zum Sieden. Das granatrote Betain reagiert dann augenblicklich. Das entstehende Phosphoniumsalz löst sich in Äthanol und gibt eine gelbe Lösung. Mit Essigester oder Äther wird es wieder ausgefüllt und auf dieselbe Art gereinigt. Das Phosphoniumsalz bildet orangefarbene Kristalle.

Ausbeute: 4,2 g = 95 % d. Th.

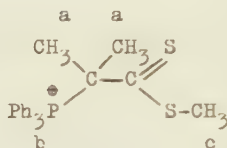
Fp.: 131°

Analyse: C₂₃H₂₄S₂PJ (522,44)

Ber. C 52,87 H 4,63

Gef. C 52,88 H 4,64

H¹-NMR-Spektrum:



$$\tau^a = 7,79 \text{ (} J = 20 \text{ Hz)}; \tau^b = 2,14;$$

$$\tau^c = 7,33.$$

10.2. Dithioisobuttersäureäthylester- α -triphenylphosphonium-jodid

Es wird analog verfahren, wie unter 10.1. beschrieben worden ist.

Eingesetzt 6,5 g (17,1 mmol) α -triphenylphosphonium-dithioisobuttersäure-betain.

Ausbeute: 8,8 g = 96 % d. Th.

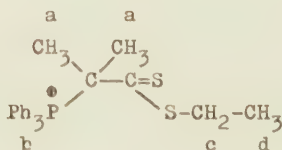
Fp.: 122° - 124° (rote Blättchen)

Analyse: C₂₄H₂₆S₂PJ (536,48)

Ber. C 53,72 H 4,89

Gef. C 54,29 H 4,96

H¹-NMR-Spektrum:



$$\tau^a = 7,82 \text{ (} J = 20 \text{ Hz)}; \tau^b = 2,16;$$

$$\tau^c = 6,78; \tau^d = 8,74.$$

10.3. Dithiocyclohexansäurebenzylester- α -triphenylphosphonium-chlorid

5 g (11,8 mmol) α -triphenylphosphonium-dithiocyclohexancarbonsäure-betain gibt man, unter kräftigem Rühren mit einem Magnetrührer, zu etwa 15 g Benzylchlorid, das vorher auf -20° herabgekühlt wurde. Die anfangs braune Suspension geht beim Stehenlassen bei Zimmertemperatur in die hellrote Lösung des gebildeten Phosphoniumsalzes über. Die Lösung läßt man noch eine halbe Stunde bei Zimmertemperatur und erwärmt sie dann einige Minuten auf 100° . Das überschüssige Benzylchlorid wird anschließend am Rotationsverdampfer im Vakuum wegdestilliert. Den Rückstand, der meistens ölig ist, kühlt man in Eis und gibt langsam Essigester hinzu; dann wird abfiltriert. Aus Methylenechlorid/Essigester kann das Salz durch Umfällen gereinigt werden.

Fp.: $136^{\circ} - 138^{\circ}$ (hellrote Kristalle)

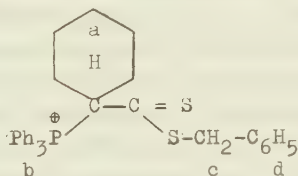
Ausbeute: 4,6 g = 71 % d. Th.

Analyse: $C_{32}H_{32}S_2PCl$ (547,17)

Ber. C 70,24 H 5,91

Gef. C 68,14 H 6,31

H^1 -NMR-Spektrum:



$$\tau^a = 6,78; \tau^b = 2,20;$$

$$\tau^c = 5,70; \tau^d = 2,75$$

IR-Spektrum: C = S Bande bei 1187 cm^{-1} .

11. Darstellung von Dithiocarbonsäureestern

11.1. Dithioisobuttersäure-äthylester

7,6 g (14,2 mmol) Dithioisobuttersäureäthylester- α -triphenylphosphonium-jodid löst man in siedendem Methanol und gibt dann so lange 65° warmes Wasser hinzu, bis das Verhältnis Methanol/Wasser mindestens 1:1 beträgt. Diese Lösung wird anschließend warm in das Elektrolysegefäß gegeben. Die Ausführung der Elektrolyse und der Apparatur sind genau bei Horner⁵³⁾ beschrieben. Als Kathode dient Quecksilber, als Anode ein Graphitstab. Die Spannung betrug 24 V, die maximale Stromstärke 2 Ampère. Sollte die Stromstärke über 2 A gehen, dann läßt sie sich durch Vergrößerung des Elektrodenabstandes leicht verringern. Aus der anfangs roten Lösung im Kathodenraum scheiden sich bei der Elektrolyse bald Triphenylphosphin und der gebildete Dithioester als gelbes Öl ab. Nach etwa einer Stunde ist der Vorgang zu Ende, deutlich sichtbar an der Abnahme der Stromstärke. Die Flüssigkeit im Anodenraum wird abgelassen und mit viel Wasser versetzt. 100 ml Äther, mit dem man den Anodenraum gut auswäscht, wird gleich zum Ausäthern verwendet. Anschließend wird noch ein zweites Mal mit 50 ml Äther extrahiert. Die beiden Ätherlösungen, die praktisch das gesamte Triphenylphosphin und den Dithioester enthalten, werden vereinigt und der Äther nach dem Trocknen mit MgSO_4 über eine Kolonne abdestilliert. Der zurückbleibende Dithioester kann vom Triphenylphosphin durch Destillation getrennt werden.

Ausbeute: 1,55 g = 74 % d. Th.

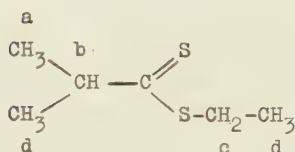
Kp.: 67° - 69°/12 mm

Analyse: $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{S}_2$ (148,29)

Ber. C 48,59 H 8,17

Gef. C 49,20 H 8,10

H^1 -NMR-Spektrum:



$$\begin{aligned}
 \tau^a &= 8,73; \tau^b = 6,56; \\
 \tau^c &= 6,82; \tau^d = 8,71.
 \end{aligned}$$

IR-Spektrum: C = S Streckschwingung bei 1207 cm^{-1} .

Bei der Reaktion entstanden außerdem 3,5 g Triphenylphosphin, das entspricht 94 % der theoretischen Ausbeute.

Fp.: $78^\circ - 80^\circ$ (Methanol) Lit.: 79° 83)

11.2. Dithiocyclohexancarbonsäure-benzylester

3,0 g (5,15 mMol) Dithiocyclohexancarbonsäure-benzylester- α -triphenylphosphonium-chlorid löst sich sehr gut in Wasser. Dadurch vereinfacht sich der ganze Elektrolysevorgang. Die maximale Elektrolysetemperatur betrug 55° , die Stromstärke 2,5 Ampère. Gegen Ende der Reaktion fällt die Stromstärke wieder deutlich ab. Die Reaktionslösung wird mit Äther extrahiert und der Äther mit $MgSO_4$ getrocknet. Der Ätherauszug enthält den gesamten Dithioester und das Triphenylphosphin. Um das Triphenylphosphin zu entfernen, wird der Äther mit Methyljodid versetzt und über Nacht stehen gelassen. Methyl-triphenylphosphonium-jodid, das sich bei dieser Reaktion bildet, scheidet sich in farblosen Kristallen ab. Um die Reaktion quantitativ verlaufen zu lassen, wird dann noch 15 Minuten zum Sieden erhitzt. Nach dem Abfiltrieren des Phosphoniumsalzes und Abziehen des Äthers kann der Dithioester destilliert werden.

Ausbeute: 0,9 g = 70 % d. Th.

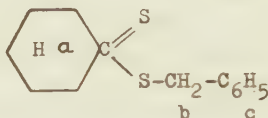
Kp.: 151° - 153° /0,1 mm

Analyse: $C_{14}H_{18}S_2$ (250,41)

Ber. C 67,15 H 7,25

Gef. C 67,57 H 7,10

H^1 -NMR-Spektrum:



$$\tau^a = 6,94 \text{ u. } 8,47; \tau^b = 5,59; \tau^c = 2,75.$$

IR-Spektrum: C = S Streckschwingung bei 1181 cm^{-1} .

Methyl-triphenylphosphoniumjodid:

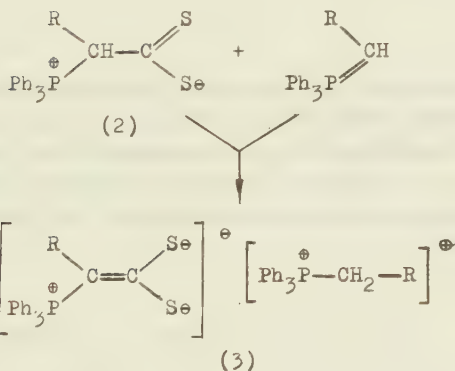
Ausbeute: 2 g = 96 % d. Th.

Fp.: 183° - 185° (Isopropanol)

Lit.: 187° - 189° 85)

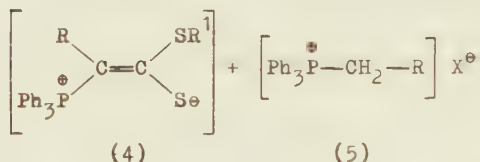
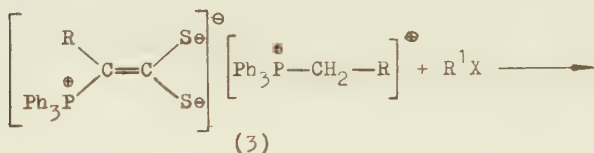
E. Zusammenfassung

Schwefelkohlenstoff setzt sich mit monosubstituierten Triphenylphosphinalkylenen in Benzol (1) zu Betainen (2) um. Diese Betaine reagieren sofort mit einem zweiten Molekül (1) in einer der Umylidierung verwandten Reaktion zu den Phosphoniumsalzen von Dithiocarboxi-alkyliden-triphenylphosphoranen (3) weiter.

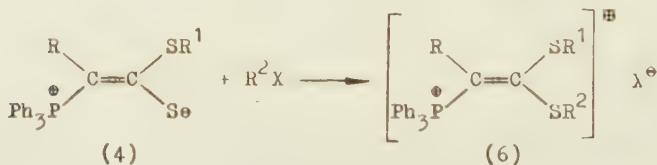


Die Phosphoniumsalze von Dithiophosphoranen (3) reagieren in Benzol mit einem Molekül Halogenverbindung zu Dithiocarboalkoxi-alkylidenphosphoranen (4) und Alkyl-

triphenylphosphoniumsalzen (5). Die Phosphoniumsalze bleiben dabei ungelöst, während die Phosphorane (4) in Lösung gehen.

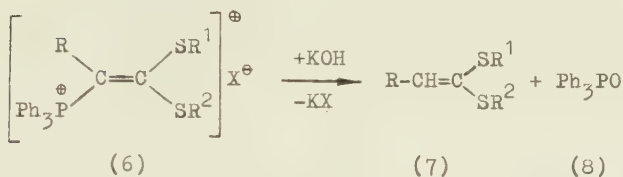


In den Phosphoranen (4) kann eine partielle Phosphor-Schwefel-Bindung angenommen werden. Dafür sprechen auch die ^{31}P -NMR-Meßergebnisse. Die mesomere Form dieser Phosphorane mit Ylidstruktur konnte nicht nachgewiesen werden. Alkylierungen erfolgten ausschließlich am Schwefel zu den Phosphoniumsalzen der Struktur (6).

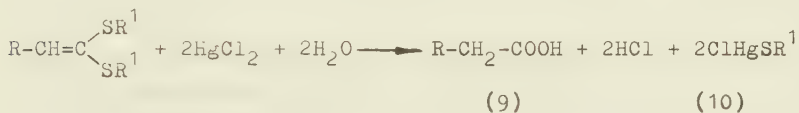


Durch alkalische Hydrolyse in siedender Kalilauge gehen

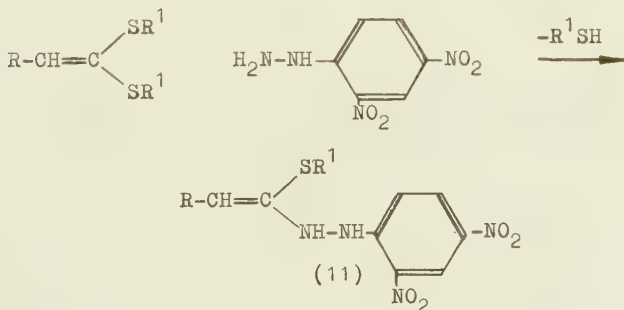
die Phosphoniumsalze (6) in Ketenmercaptale (7) und Triphenylphosphinoxid (8) über.



Die Ketenmercaptale werden durch eine wässrige $\text{Hg}^{\text{II}}\text{Cl}_2$ -Lösung in die entsprechenden Carbonsäuren (9) und Alkylmercaptoquecksilberchloride (10) gespalten.



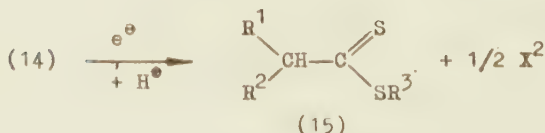
Bei der Umsetzung der Ketenmercaptale ($\text{R}^1 = \text{R}^2$) mit alkoholischer, phosphorsaurer (2.4-di-nitro-phenyl)hydrazinlösung entstehen 2-alkyl-1-alkylthio-1-(2.4-di-nitro-phenyl)hydrazine (11).



Einen anderen und einfacheren Ablauf nimmt die Reaktion von disubstituierten Triphenylphosphinalkylen (12) mit Schwefelkohlenstoff. Die Umsetzung bleibt hier auf der ersten Stufe der vorher beschriebenen Reaktion stehen, da ein zweites Mol Ylid bei den Betainen (13) keine aciden Protonen mehr zur Abspaltung findet.



Die α -triphenylphosphonium-dithiocarbonsäure-betaine (13) reagieren mit Alkylhalogeniden zu den Phosphoniumsalzen (14). Ihre Elektrolyse in wässriger bzw. wässrig methanolischer Lösung ergibt die Dithiocarbonsäureester (15).



Die präparativen Ergebnisse dieser Arbeit lassen sich folgendermaßen zusammenfassen:

Die Umsetzungen stark basischer monosubstituierter Triphenylphosphinalkylene mit Schwefelkohlenstoff liefern in der vorher besprochenen Reaktionsfolge eine neue Möglichkeit zur Synthese von Ketenmercaptalen. Die Umsetzung stark basischer disubstituierter Triphenylphosphinalkylene mit Schwefelkohlenstoff ergibt eine neue Methode zur Darstellung von Dithiocarbonsäureestern.

Lebenslauf

Richard Engler,
geboren am 21. Februar 1940 in Nürnberg als Sohn des
Exportkaufmanns Karl Engler und seiner Ehefrau Anna,
geborene Schruff.

Vom September 1946 bis Juli 1950 besuchte ich die Volks-
schule in Nürnberg, anschließend die dortige Oberreal-
schule an der Löbleinstraße, an der ich im Juni 1959 die
Reifeprüfung ablegte.

Im Wintersemester 1959/60 begann ich das Studium der
Chemie an der Universität Erlangen-Nürnberg. Dort legte
ich die Diplomchemiker-Vorprüfung (November 1962) und die
Diplomchemiker-Hauptprüfung (Juli 1964) ab. Unter Anlei-
tung von Herrn Professor Dr. H. J. Bestmann führte ich
vom September 1964 bis Oktober 1965 die Diplomarbeit aus.

Offsetdruck-Fotodruck

J. Hogl, 852 Erlangen, Hauptstr. 109, (Nähe Martin-Luther-Platz) Tel. 2 29 90